



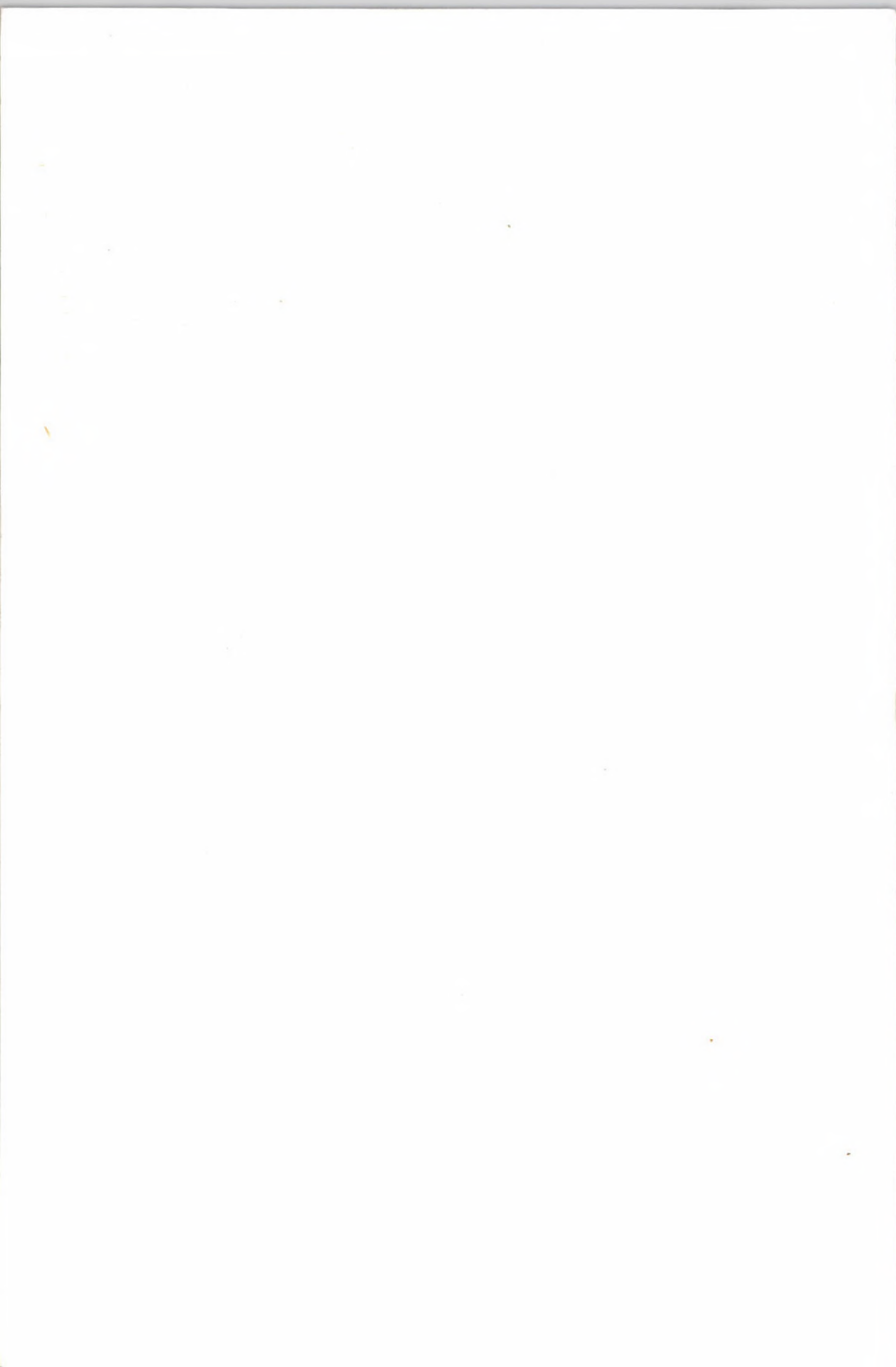
# AZ ATOMENERGIA- ÉS MAGKUTATÁS ÚJABB EREDMÉNYEI

## **Ionokkal keltett Auger-elektronok és röntgensugárzás**

**Szerkesztette  
Koltay Ede**



**Akadémiai Kiadó, Budapest**





Az atomenergia- és magkutató  
újabb eredményei

9

1954. évi

1954. évi

1954. évi

1954. évi

1954. évi



1954. évi

**Az atomenergia- és magkutató  
újabb eredményei  
9. kötet**

**Szerkeszti**

**KOLTAY EDE**

**A szerkesztőbizottság tagjai**

**Berényi Dénes, Csikai Gyula, Csom Gyula, Gyimesi Zoltán,  
Keszthelyi Lajos, Korecz László, Dörnyeiné Németh Judit,  
Pócs Lajos, Szatmáry Zoltán, Szabó Ferenc, Veres Árpád**



**Akadémiai Kiadó · Budapest 1992**

# **Ionokkal keltett Auger-elektronok és röntgensugárzás**

**Alapelvek  
és elemanalitikai alkalmazások**

Szerkesztette

**Koltay Ede**



**Akadémiai Kiadó · Budapest 1992**

ISBN 963 05 6323 1

Kiadja az Akadémiai Kiadó, Budapest

Első kiadás: 1992

© Koltay Ede, 1992

Minden jog fenntartva, beleértve a sokszorosítás, a nyilvános előadás, a rádió- és televízióadás, valamint a fordítás jogát, az egyes fejezeteket illetően is.

Printed in Hungary

# **Tartalom**

**Berényi Dénes**

**Ionokkal gerjesztett Auger-elektronfolyamatok gázokban** 7

**Borbélyné Kiss Ildikó, Koltay Ede, Szabó Gyula**

**Töltött részecskével indukált röntgenemisszió (PIXE):  
Alapelvek, műszerezettség, alkalmazások** 65

**Borbélyné Kiss Ildikó, Koltay Ede, Mészáros Ernő, Molnár  
Ágnes, Szabó Gyula**

**Elemanalízis a légköri aeroszol tanulmányozásában:  
A PIXE-módszer eredményei és perspektívái** 121

**Szőkefalvi-Nagy Zoltán**

**A részecskék keltette karakterisztikus röntgensugárzás  
néhány különleges analitikai alkalmazása** 159



Twelfth

Twelfth

Twelfth

Twelfth

Twelfth

Twelfth

Twelfth

Twelfth

Twelfth

Twelfth

Twelfth

Twelfth

# **Ionokkal gerjesztett Auger-elektronfolyamatok gázokban\***

**Berényi Dénes**

Ez a tanulmány a szerző „Ion-Induced Auger Electron Processes” című, a NATO-ASI Series B 187 kötetének 25—66. oldalain 1988-ban megjelent munkájának átdolgozott, magyar nyelvű változata. Köszönetet mondunk a Plenum Press, New York kiadónak azért, hogy a jelen tanulmány megjelentetéséhez hozzájárult.

# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés</b>	<b>9</b>
1.1. A röntgen- és az Auger-átmenetek komplementaritása	9
1.2. Az ionokkal gerjesztett Auger-elektronfolyamatok tanulmányozásának rövid története	15
1.3. Méréstechnikai megjegyzések	16
1.4. Kinematikai megfontolások	19
<b>2. Auger-elektronemisszió a céltárgyatomból</b>	<b>21</b>
2.1. Könnyűion-lövedékek	21
2.2. Nehézion-lövedékek	28
<b>3. Auger-átmenetek a bombázóionban</b>	<b>40</b>
3.1. Kinematika és a folyamatok jellemző vonásai	40
3.2. A bombázóion kiválasztott töltésállapotainak Auger-spektroszkópiája — „ionsebészet”	44
3.3. Igen alacsony energiájú elektronok — „mozgó laboratórium”	46
3.4. Egyidejű transzfer és gerjesztés, korrelálatlan és korrelált kettős elektronbefogás	49
<b>4. Koincidenciaelrendezésű Auger-elektronkísérletek</b>	<b>54</b>
<b>5. Irodalomjegyzék</b>	<b>59</b>

# 1. Bevezetés

## 1.1. A röntgen- és az Auger-átmenetek komplementaritása

Az Auger-átmenet spontán legerjesztődési folyamat egy olyan atomban, amelynek egyik elektronhéján vakancia (hiányhely) jött létre. P. Auger fedezte fel 1923-ban [1, 2] a sugárzásos folyamat alternatívájaként.

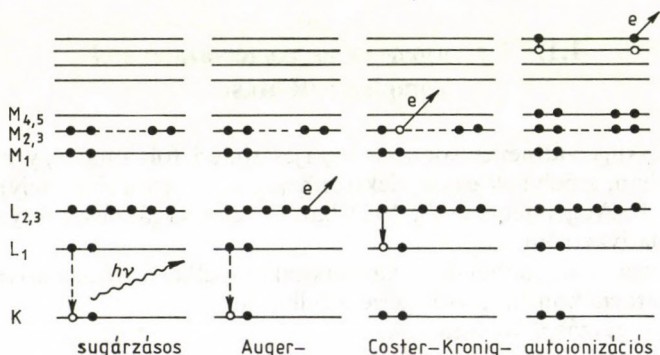
Egy, az elektronhéjain vakanciákkal rendelkező atom a következő csatornákon keresztül gerjesztődhet le:

- sugárzásos folyamatok,
- Auger-folyamatok,
- Coster—Kronig-átmenetek,
- autoionizációs folyamatok.

A fenti folyamatokat az 1. ábra illusztrálja. Jelen tanulmányban csak az utolsó hárommal fogunk foglalkozni, amelyek saját külön nevük ellenére mindnyájan lényegüket tekintve Auger-folyamatok, és elvileg nincs is különbség köztük. Az autoionizáció mindenesetre a külső héjak jellegzetes folyamata. Ebben az esetben is lehetőség van kis energiájú foton emittálására is, hasonlóan a Coster—Kronig-átmenetek esetéhez.

Az Auger-elektronemissziónál, amikor egy belső héjon megjelenő vakancia egy magasabb héjról származó elektronnal töltődik be, a fölszabaduló többletenergia egy magasabb héjon lévő másik elektronnak adódik át, s így az kontinuumállapotba kerül. A *Coster—Kronig-átmenet* az Auger-átmenet olyan speciális esete, amelyben az az alhéj, amelyen a vakancia létrejön és az, amelyikről a vakanciát betöltő elektron származik, ugyanazon a héjon van. Minthogy az alhéjak energiakülönbsége egy héjon belül aránylag kicsiny, az elektron az érintett atom legmagasabb nívóiról fog emittálódni, és ezért a Coster—Kronig-elektronok energiája meglehetősen kicsi. *Autoionizáció* előtt a legmagasabb nívó két elekt-

ronja szimultán gerjesztődik még magasabb kötött, de betöltetlen állapotokba. Ezután az egyik elektron visszatér az eredeti állapotába a másik elektron pedig kilöködik. Ilyen folyamatokban kettőnél több elektron is részt vehet. Az autoionizáció elnevezés helyett „autolecsatlódást” is használhatunk, ha a folyamat negatív ionban jelentkezik.



1. ábra. A nemsugárzásos (non-radiatív) lebomlási folyamatok vázlatos ábrázolása összehasonlításban a sugárzásossal (radiatívval)

Egy atomi héjon fellépő vakancia bomlásának két különböző módjára, a sugárzásos és nem sugárzásos átmenetekre meg lehet adni az elágazási arányokat.

K-héj vakanciákra:

$$\omega_K = \frac{N_{KX}}{N_K} = \frac{P_{KX}}{P_{KX} + P_{KA}},$$

$$a_K = \frac{N_{KA}}{N_K} = \frac{P_{KA}}{P_{KX} + P_{KA}},$$

$$\omega_K + a_K = 1, \quad (1)$$

ahol  $N_K$  a K-vakanciák száma,  $N_{KX}$  a K-sorozat röntgensugárzásainak a száma,  $N_{KA}$  az Auger-elektronok száma a K-sorozatban,  $P_{KX}$  és  $P_{KA}$  a megfelelő valószínűségek,  $\omega_K$  a fluoreszcencia-hozam, míg  $a_K$  az Auger-hozam a K-héjra.



Az L-héj vakanciák esetében nemcsak Auger-, hanem Coster—Kronig-átmenetek is lehetségesek, az ún. *Coster—Kronig-hozamok* a következők:

$$f_{L_1L_2} = \frac{N_{L_1L_2}}{N_{L_1}}, \quad f_{L_1L_3} = \frac{N_{L_1L_3}}{N_{L_1}}, \quad f_{L_2L_3} = \frac{N_{L_2L_3}}{N_{L_2}},$$

$$\omega_{L_1} + a_{L_1} + f_{L_1L_2} + f_{L_1L_3} = 1,$$

$$\omega_{L_2} + a_{L_2} + f_{L_2L_3} = 1,$$

$$\omega_{L_3} + a_{L_3} = 1. \quad (2)$$

Az L-röntgenfotonok száma, amelyek egy, az L-alhéjak valamelyikén keletkezett vakancia esetén emittálódnak, a következő formában írható föl:

$$v_{L_1} = \omega_{L_1} + f_{L_1L_2}\omega_{L_2} + (f_{L_1L_3} + f_{L_1L_2}f_{L_2L_3})\omega_{L_3},$$

$$v_{L_2} = \omega_{L_2} + f_{L_2L_3}\omega_{L_3},$$

$$v_{L_3} = \omega_{L_3} \quad (3)$$

$$\omega_L = n_1 v_{L_1} + n_2 v_{L_2} + n_3 v_{L_3},$$

ahol  $n_i$  a primer vakancia keltésének relatív valószínűsége a megfelelő alhéjakon. A jelölések maguktól értetődőek.

Szokásos az egyes héjakra definiálni az *átlagos fluoreszcenciahozamokat* az alhéjak specifikálása nélkül:

$$\bar{\omega}_L = \frac{N_{LX}}{N_L}. \quad (4)$$

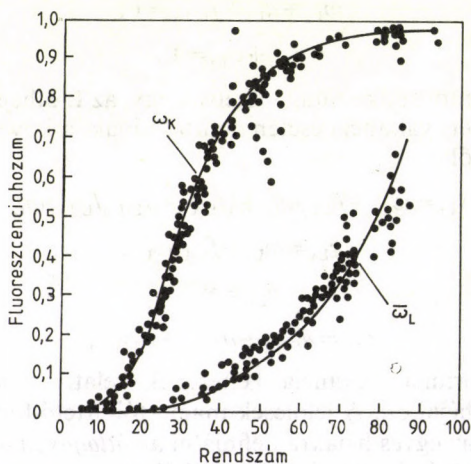
Itt  $N_{LX}$  az L-röntgenfotonok teljes száma,  $N_L$  a primer L-vakanciák teljes száma.

A 2. ábra az  $\omega_K$  és  $\bar{\omega}_L$  mennyiségeket mutatja a rendszám függvényében. Mint az ábrán jól látható, az Auger-folyamatok valószínűsége K-vakancia esetén különösen magas a legkönnyebb atomokra (a 10—12 alatti rendszámokra), míg az L-vakancia esetére ugyanez a 35—38 alatti rendszámokra teljesül.

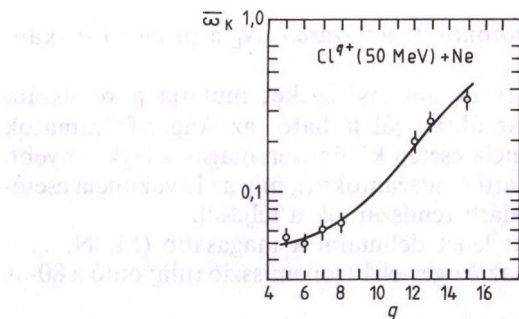
Hasonló hozamokat lehet definiálni a magasabb (M, N, ...) héjakra is, M-héjra pl. az Auger-elektronemisszió túlnyomó a 80-as rendszám alatt.

Meg kell itt jegyezni, hogy a fluoreszcenciahozamok és a megfelelő további hozamok nem változatlanok az ütközési folyamatokban.

A 3. ábra az átlagos  $\bar{\omega}_K$  fluoreszcenciahozamot mutatja neon esetére a bombázórészecske töltésállapotának függvényében a  $\text{Cl}^{q+}$  (50 MeV) + Ne ütközésben. A K-héj átlagos fluoreszcenciahozamának használatára van itt szükség, minthogy a sokszoros ionizáció és gerjesztés által létrehozott állapotok között röntgenelágazás lép fel az ütközésben, s ezekre átlagolnunk kell. A fluoreszcenciahozam azonban nemcsak nehézion ütközésekben, de könnyű ionok



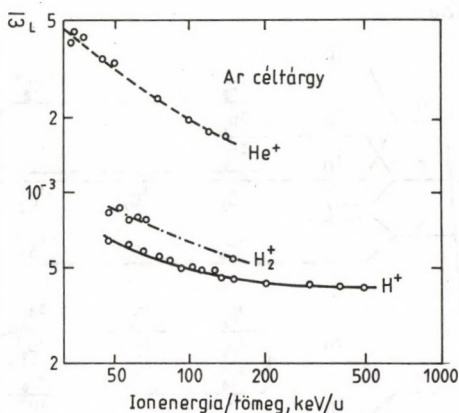
2. ábra. K-héj [3] és átlagos L-héj [4] fluoreszcenciahozamok a rendszám függvényében



3. ábra. Átlagos fluoreszcenciahozam a Ne K héjára  $\text{Cl}$ -lövedékion töltésállapotának a függvényében a  $\text{Cl}^{q+}$  (50 MeV) + Ne ütközésben [5]

esetén is változik. A 4. ábra az Ar L-héj átlagos fluoreszcenciahozamát mutatja a becsapódási energia függvényében, különböző könnyűion-lövedékekre.

Foglalkozunk itt még röviden az Auger-átmenetek jelölésével és osztályozásával. Az emittált Auger-elektronok (Auger-vonalak) és a megfelelő átmenetek jelölésére három betűt és három számot használunk, ezek jellemzik a tényleges folyamatban érintett három



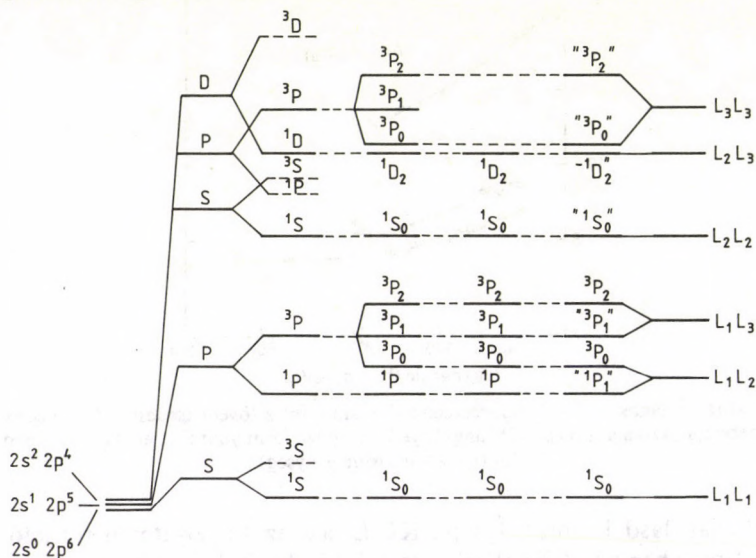
4. ábra. Átlagos Ar L-héj fluoreszcenciahozam mint a lövedéksebesség (a lövedék energiája osztva a tömegével) függvénye különböző könnyűion-lövedékek esetében [6] ( $u$  = atomi tömegegység)

alhéjat (lásd 1. ábra). Így pl.  $KL_2L_3$  azt az Auger-átmenetet jelöli, amelyben a K-héj vakancia (az alsó index itt hiányzik, minthogy a K-héjnak nincsenek alhéjai) az  $L_2$ -héjról származó elektronnal töltődik be, míg ezzel egyidejűleg az  $L_3$ -héjról egy elektron lép ki.

A primer vakanciának megfelelően beszélünk K, L, ... Auger-elektronokról (ezek az ún. K-, L-, ... sorozatok) és KLL-, KLM-stb. Auger-csoportokról. Hogy egy Auger-átmenet teljes leírását megadjuk, a két elektronvakanciától származó végállapotok teljes számát figyelembe kell vennünk. Az 5. ábra mutatja a KLL-csoport minden konfigurációját ( $2s^22p^4$ ,  $2s^12p^5$ ,  $2s^02p^6$ ) és minden nívóját az elektron-kölcsönhatásra és a csatolás típusára tett különböző feltételezések mellett.



Fontos különbséget tennünk *diagram-* (vagy *normál-*) és *szatellit-vonalak (átmenetek)* között. Diagram- vagy normálátmenetnek, illetve -vonalnak nevezünk egy olyan Auger-átmenetet, amelyben a kezdeti állapotban egyetlen vakancia van, míg a végállapotban két vakancia jelenik meg. Minden további átmenetet (vonalat) szatellitnek nevezünk. Ezek vagy egynél több vakanciával rendelkeznek a kezdeti és/vagy kettőnél több vakanciával a végállapotokban. A szatellitek szerepe igen jelentős az ionokkal gerjesztett Auger-spektroszkópiában.



5. ábra. Konfigurációk és nívók a végállapotban a KLL Auger-csoportnál különböző elektron-kölcsönhatásokat és csatolási típusokat (pl. LS-csatolás, jj-csatolás, spin-pálya kölcsönhatás) véve figyelembe. Az egyes függőleges nívócsoportok különböző kölcsönhatásnak és/vagy csatolásnak felelnek meg [7]

Nem fér e tanulmány kereteibe, hogy foglalkozzunk a szuper-Coster—Kronig-átmenetekkel, kettős Auger-effektussal stb. Az Auger-effektus további részleteivel kapcsolatos információk az alábbi összefoglaló közleményekben található: [4, 7, 9—11].

## 1.2. Az ionokkal gerjesztett Auger-elektronfolyamatok tanulmányozásának rövid története

Auger-átmenetek kezdeti állapotául szolgáló vakanciákat gerjeszteni lehet elektromágneses sugárzással, elektronokkal és ionokkal. A jelen tanulmány tárgya az utóbbi gerjesztési mód. Ilyen vizsgálatokról szóló beszámolók mintegy 25 évvel ezelőtt jelentek meg először az irodalomban.

A 60-as évek közepén Rudd és munkatársai mérték az első autoionizációs és Auger-spektrumokat ion-atom ütközésben, könnyűion becsapódásánál könnyű céltárgy (target) esetén:  $H^+$ ,  $H_2^+$  (75 keV) + He [12–15], és  $H^+$ ,  $He^+$ ,  $Ne^+$  (150–250 keV) + Ne [16]. A 60-as évek második felében további hasonló méréseket publikáltak [17–19].

A 70-es években e terület kutatása jelentős mértékben kiszélesedett. A kísérleti módszerek több szempontból finomodtak. Nagy felbontású elektronspektrométereket vettek használatba (1 eV vagy kisebb FWHM vonalszélességet tudtak elérni), egyre intenzívebben vizsgálták a koincidenciaviszonyokat [pl. az Auger-keletkezési hatáskeresztmetszet függését a becsapódási (impakt) paramétertől] és nagyenergiájú, többszörösen töltött ionokat használtak bombázórészecskéként, ideértve a legmagasabb rendszámú ionokat 10–20 MeV/u<sup>(\*)</sup> energiáig.

Legújabbán a vázolt elemi Auger-folyamatokban részt vevő elektronoknál nagyobb számú elektron részvételével végbemenő Auger-folyamatok tanulmányozása (ún. többszörös elektronfolyamatok) kiemelkedő szerepet játszik mind az elméletben, mind a kísérletben, ugyanakkor az érintett elektronok ún. korrelációs jelenségeit is kiterjedten vizsgálják. Ezek olyan jelenségek, amelyekben több elektron nem függetlenül vesz részt bizonyos folyamatokban. Létrejöttek továbbá az ún. 0°-os elektronspektroszkópia és az Auger-elektronszögeloszlás mérési technika speciális berendezései is. Egyre komplexebb koincidenciaelrendezéseket alkalmaznak a kísérletekben.

További információ található régebbi és újabb, az ionokkal gerjesztett Auger-folyamatokat áttekintő összefoglaló tanulmányokban: [20–29, 31, 108].

(\*)u = atomi tömegegység =  $1,66 \cdot 10^{-27}$  kg.



Meg kell jegyeznünk, hogy az ionokkal gerjesztett Auger-folyamatokban a helyzet összetettebb az elektronokkal vagy fotonokkal történő vakanciakeltéshez képest, minthogy általában Auger-elektronemisszió léphet fel mind a bombázóionból (szórt vagy kimenő ion), mind a céltárgyból (meglökött ion). Az Auger-elektronok általában  $10^{-13} - 10^{-16}$  másodperccel a vakancia keletkezése (az ütközési folyamat) után emittálódnak, azonban sokkal hosszabb élettartamok is megfigyelhetők. Vannak esetek, amikor az Auger-elektronok ún. kváziatomból vagy kvázimolekulából emittálódnak, ha a bombázórészecske sebessége sokkal kisebb, mint az érintett héjelektronoké. Egy példát mutat erre a jelenségre pl. a [32] közlemény a  $\text{He}^+ + \text{He}$  ütközési rendszer esetében. Ebben az esetben az elektronspektrumban (vagy megfelelően a röntgenspektrumban) széles „kvázifolytonos” szerkezet észlelhető, amelyik nem jellemző sem a céltárgyra, sem a bombázórészecskére. Ilyen röntgensugarak első megfigyeléséről ad számot a [33] munka.

### 1.3. Méréstechnikai megjegyzések

Ebben az alfejezetben néhány rövid megjegyzést teszünk e kutatási terület napjainkban egyre összetettebbé váló kísérleti módszereiről. Részletesebb áttekintés található ezekre vonatkozólag az 1.2. alfejezetben hivatkozott összefoglaló közleményekben, továbbá a [34—36] munkákban.

Nem foglalkozunk itt azokkal az egyébként igen fontos eszközökkel (ionforrások, gyorsítók stb.), amelyek az ionnyalábot szolgáltatják, továbbá a céltárgyrendszerekkel se, és még kevésbé a meglökött vagy szórt ionok szelektálására használt berendezésekkel, amelyek az Auger-elektronokkal kapcsolatos koincidenciamérésekben használatosak.

Viszont röviden foglalkozunk a spektrométerekkel, azaz a röntgenspektrométerekkel és az Auger-elektronspektrumok felvételénél használt elektronspektrométerekkel. A röntgen- és elektronspektrométerek számos fontos paraméterében (pl. céltárgyméret, a spektrométer által látott céltárgyfolt mérete, a spektrométer térszöge — transzmissziója — és energiafelbontása stb.) nincs igen nagy különbség, ha az ilyen vagy olyan értelemben extrém feltételek között elért „csúcs”értékeket tekintjük. Mindenesetre a lumino-

zítás<sup>(\*)</sup> tekintetében nagyságrendekkel jobb az elektronspektrométerek, ami — főleg gyorsítónál végzett kísérleteknél — meghatározó fontosságú. A különbség oka mindenekelőtt a röntgenspektrométerek kristályrácssíkján fellépő viszonylag kis mértékű reflexiós viszony.

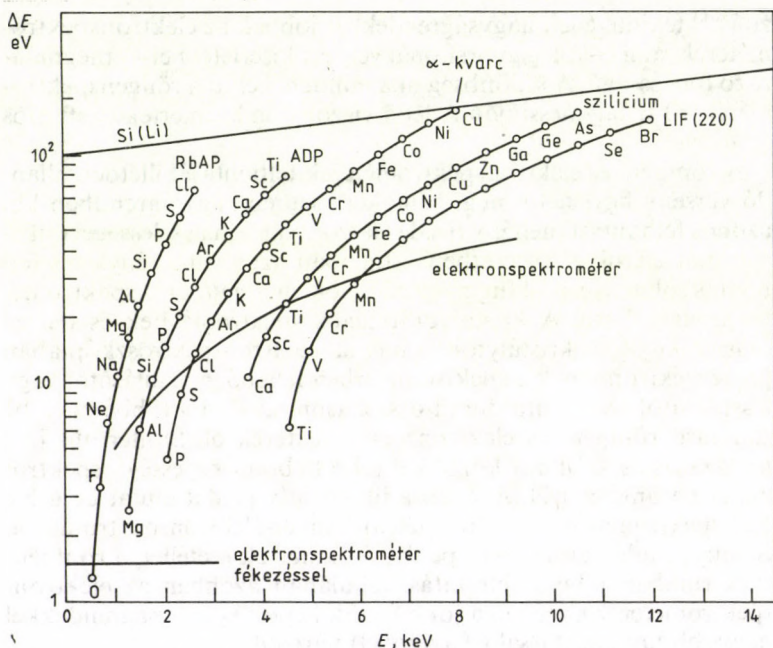
A röntgen- és elektronspektrométerek felbontását illetően állandó verseny figyelhető meg. Mindkét esetben nagyságrendben kb. azonos felbontást (néhány tized elektronvolt vonalszélességet) sikerült már elérni szélső esetben. Általában azonban a tényleges felbontás sok tényezőtől függ, így az ionok energiájától, a spektrométer típusától stb. A kristálydiffrakciós spektrométerek esetén ez függ a tényleges kristálytól is, míg az elektronspektroszkópiában pl. az elektronoknak a spektrométerben fellépő gyorsulásától vagy lassulásától. A 6. ábra durva összehasonlítást ad a többé-kevésbé standard röntgen- és elektronspektrométerekről. Stolterfoht [35] táblázatos összeállítást közöl két jobb felbontóképességű spektrométer paramétereiről. A 7. ábra illusztratív példát mutat be a Ne KX-spektrumáról és a megfelelő Auger-elektronspektrumáról. Könnyen találhatók olyan példák is, amelyek esetében a röntgenspektrumban jobb a felbontás. Általában azonban az elektronspektrométerek esetében a jobb feloldóképesség nagyságrendekkel nagyobb luminozitással (fényerővel) párosul.

Az elért legjobb műszeres felbontás mindkét esetben kb. 0,1—0,01 eV nagyságrendű. Mind a röntgen-, mind az Auger-spektrométereknél azonban a természetes szélesség a „csúc”felbontás tényleges határának meghatározó tényezője [37]. A természetes szélesség a rendszám növekedésével növekszik, és csökken a magasabb héjak felé. Pl.  $KL_2L_3$  Auger-vonalra 0,24 eV-ot tesz ki, és hasonló értékű a  $K_{\alpha_1}$  röntgenvonalra neonnál, de pl. ónnál 14,1 eV a  $KL_2L_3$ -ra és 11,2 eV  $K_{\alpha_1}$ -re [38].

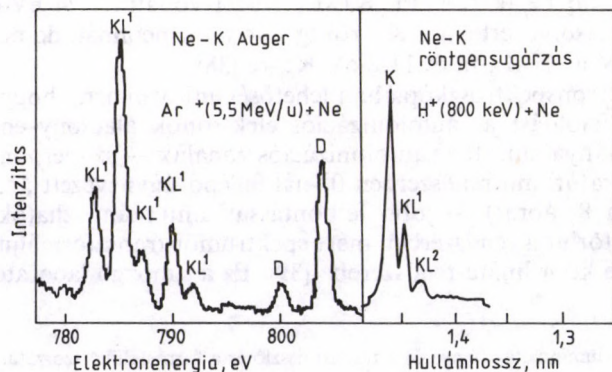
Elektronspektroszkópiában lehetőségünk van arra, hogy növeljük a feloldást az autoionizációs elektronok alacsony energiájú tartományában. Itt az autoionizációs vonalak — szuperponálódva a laboratóriumi rendszerben  $0^\circ$ -nál fellépő úgynevezett „cusp”-ra (lásd a 8. ábrát) — jobb felbontással tanulmányozhatók, ha a laboratóriumi rendszerben mért spektrumot transzformáljuk a rézszecke koordináta-rendszerébe [39]. Ez a „mozgó laboratórium”

(\*) A luminozítás (fényerő) a transzmisszió és a forrásfelület szorzata.

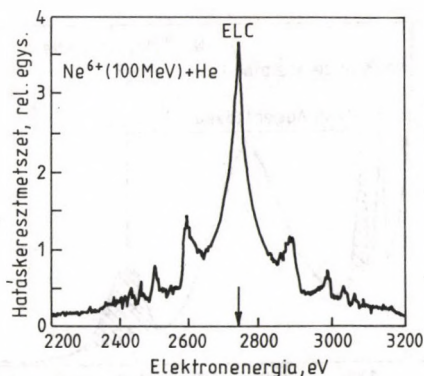




6. ábra. Egy többé-kevésbé „standard” röntgenspektrométer (különböző diffrakciós kristályokkal) és egy elektronspektrométer (fékezéssel és anélkül) feloldásának ( $\Delta E$  = teljes szélesség a maximum felénél) durva összehasonlítása kb. 0,5 keV-nál. A röntgenspektrométer adatai elsőrendű reflexióra és  $0,3^\circ$  szögdivergenciájú Soller-résekre vonatkoznak [42]



7. ábra. Megfelelő spektrumtartományok a Ne K röntgensugárzásra [43] és a Ne K Auger-elektronokra [44]



8. ábra. Ne autoionizációs vonalak az ún. ELC (elektronvesztés a kontinuumba) csúcsra superponálódva [45]

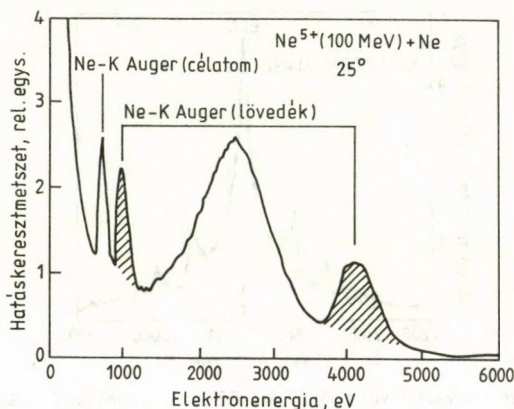
előnyének használatát jelenti. (További részleteket lásd a 3.3. alfejezetben.) Újabban az Ar autoionizációs spektrumát a meV tartományba eső felbontással sikerült vizsgálni [40].

## 1.4. Kinematikai megfontolások

Anélkül, hogy részletekbe bocsátkoznánk, hangsúlyozni kell a kinematikai effektusok fontosságát Auger-spektrumokban, tekintettel arra, hogy az emittáló forrás (azaz a szórt lövedék vagy a meglökött céltárgyon) minden esetben mozgó rendszer. Megemlítjük itt a kinematikai hatások befolyását a vonal szélességére, éspe-dig a „megnyúlás”, az intenzitásnövekedés és kiszélesedés jelensé-gét, valamint a vonal elhelyezkedésére vonatkozólag az eltolódást és a megkettőződést. A részleteket illetően a [20, 24, 31, 39, 41] tanulmányokra utalunk.

Az Auger-elektronvonal Doppler-kiszélesedése az oka annak, hogy néhány MeV-os becsapódási energiatartományban gyakorlatilag lehetetlen nagy felbontóképességű vizsgálatokat végezni, kivé-ve a  $0^\circ$ -os irányban végzett méréseket, ahol a kiszélesedési effektus eltűnik.

A kinematikai hatás másik fontos következménye, hogy a löve-dék-Auger-csúcs kétszer is megjelenhet a laboratóriumi rendszer-

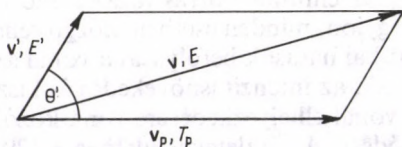


9. ábra. Elektronspektrum a  $\text{Ne}^{5+}(100 \text{ MeV}) + \text{Ne}$  ütközésből [46]

ben felvett energiaspektrumban, ha a lövedék gyorsabb, mint az Auger-elektron (lásd a 9. ábrán). Ez a jelenség az

$$E = E' + \frac{T_p m_e}{M_p} + 2 \left( E' \frac{T_p m_e}{M_p} \right)^{1/2} \cos \theta' \quad (5)$$

összefüggés alapján lép fel, amelyet a 10. ábra sebességsdiagramjából nyerünk kis szögek esetére, s amelynek  $E$ -re vonatkozóan két



10. ábra. A sebességek vektordiagramja mozgó rendszerből történő elektronemisszióra [39]

megoldása van. Itt  $E$  és  $E'$  az Auger-elektron energiája a laboratóriumi, illetve a lövedékrendszerben,  $T_p = v_p^2/2$  a lövedék kinetikus energiája,  $m_e$  és  $M_p$  az elektron, illetve a lövedék nyugalmi tömege,  $\theta'$  az elektron kilépési szöge a lövedék koordináta-rendszerében.



## 2. Auger-elektronemisszió a céltárgyatomból

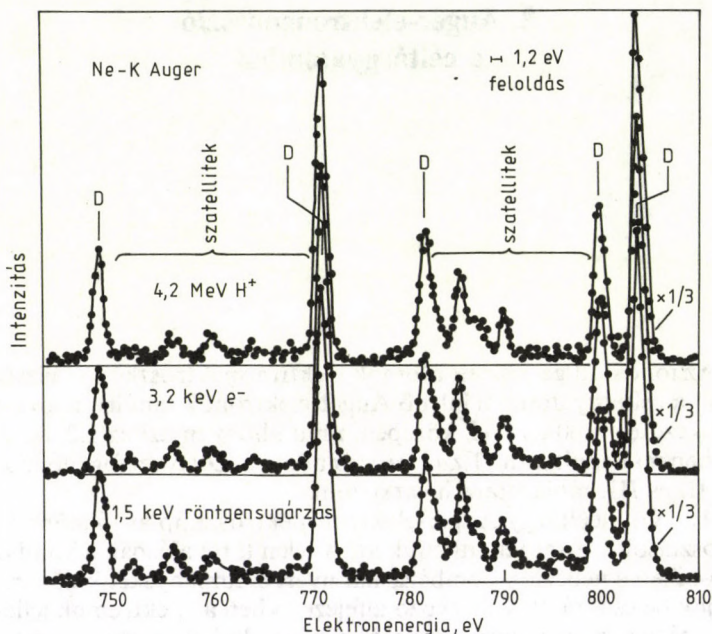
Az ionokkal gerjesztett atomok elektronspektroszkópiai vizsgálatát a céltárgyatomból kilépő Auger-elektronok tanulmányozásával kezdték a 60-as évek közepén, mint ahogyan azt az 1.2. alfejezetben már említettük. Ezzel kapcsolatban a [26] összefoglaló munka II. és III. táblázatára hivatkozunk.

Az ún. céltárgy-Auger-elektronspektroszkópiát különböző felosztások szerint tekinthetjük át. A jelen tárgyalásban a könnyűion-, illetve nehézion-bombázásnál nyert eredményeket külön mutatjuk be és a rájuk vonatkozó alfejezetekben a spektrumok jellegzetességeit, a szatellitserkezetet, a képződési keresztmetszetet, a meglökési Auger-spektroszkópiát és a spektrumok statisztikai analizisét fogjuk tárgyalni.

### 2.1. Könnyűion-lövedékek

A 11. ábrán a röntgen-, elektron- és protongerjesztéssel létrehozott Ne KLL Auger-spektrumot mutatjuk be. Lényegében semmiféle különbség nem figyelhető meg a spektrumok között. A spektrumokban a D diagramvonalak mellett szatellitvonalak jelennek meg. Ez esetben ezek az úgynevezett „shake-off” (vagy ionizációs) szatellitok: a K-héjon fellépő vakanciák mellett szimultán más vakanciák is létrejöttek vagy a 2s-, vagy a 2p-héjon. A 11. ábrán bemutatott,  $e^-$ -becsapódás esetében mért spektrum egy része a 12. ábrán nagyobb felbontással felvéve látható.

A protonokkal gerjesztett spektrumok nagymértékű hasonlósága az elektronok és röntgenfotonok által gerjesztett spektrumokhoz csak akkor áll fenn, ha a protonok energiája relatíve nagy,



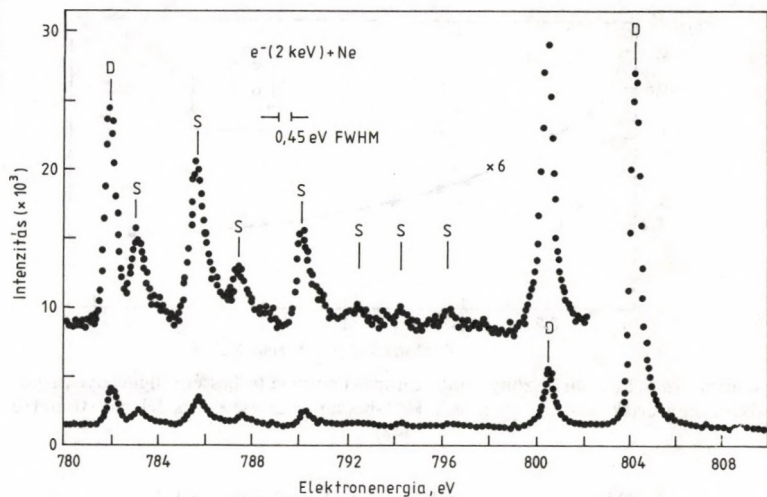
11. ábra.  $H^+$ ,  $e^-$  és röntgensugárzás által kiváltott Ne K Auger-spektrum összehasonlítása [31]

mint a 11. ábra esetében. A 13. ábra két spektruma a 6 MeV és 150 keV-os protonnal keltett Auger-elektronspektrumok különbségét mutatja.

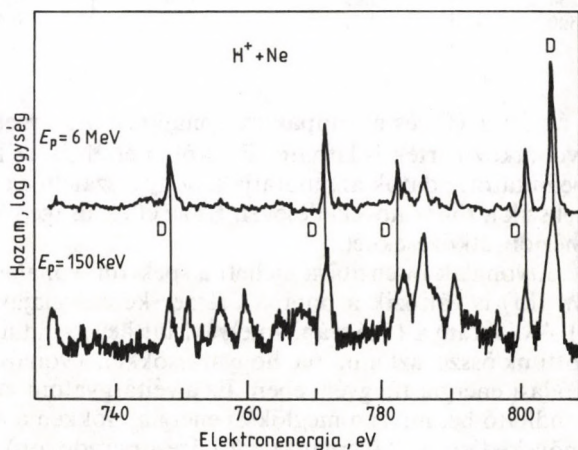
Definiáljuk a *szatellit/totál arányt*:

$$\frac{N_{\text{sat}}}{N_{\text{tot}}} = R_{S/T}, \quad (6)$$

ahol  $N_{\text{sat}}$  jelzi a tekintett Auger-spektrumban a szatellitvonalak intenzitásának az összegét és  $N_{\text{tot}}$  a megfelelő teljes spektrum intenzitását. Ekkor, amint azt a 14. ábra mutatja, ez a viszony növekszik a kisebb protonbecsapódási energiák felé, azaz kisebb impakt energiáknál a szatellitvonalak intenzitása nagyobb. Az  $R_{S/T}$  érték elektron-, illetve  $He^+$ -becsapódásra szintén fel van tüntetve.

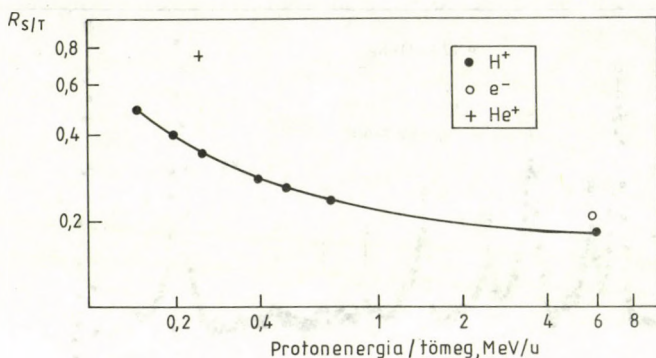


12. ábra.  $e^-$  által kiváltott Ne K Auger-spektrum egy része igen jó feloldású spektrométerrel felvéve [47]



13. ábra. 6 MeV-os és 150 keV-os protonlövedékekkel keltett Ne K Auger-spektrum [48]





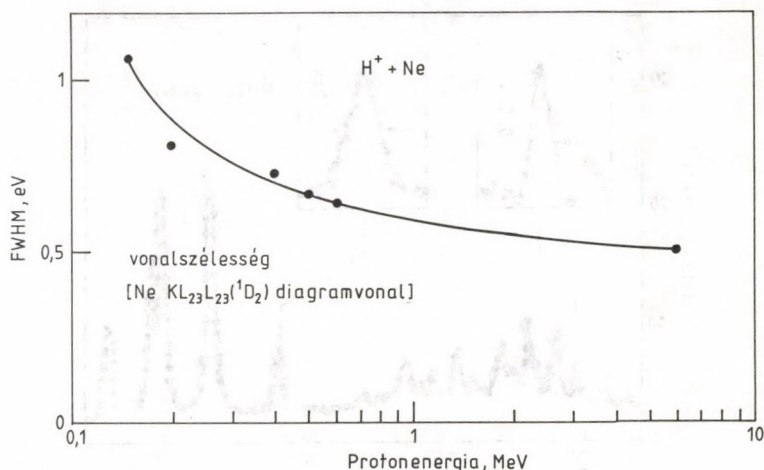
14. ábra. Szatellit/totál viszony mint az impakt energia (sebesség) függvénye protonokra. Egy érték  $e^-$  és egy másik  $He^+$ -becsapódás esetére is fel van tüntetve [48]

1. táblázat. Szatellit/totál arány Ar L-spektrumban [31]

Becsapódási energia, keV/u	Lövedék		
	$H^+$	$He^+$	$He^{2+}$
100	0,58	0,82	0,83
250	0,49	0,74	0,83
500	0,41		0,67

A 14. ábrán a  $H^+$  és  $e^-$  impaktra vonatkozó  $R_{S/T}$  mellett egy  $He^+$ -ra vonatkozó érték is látható. Ez utóbbi érték és az 1. táblázatban bemutatott adatok azt mutatják, hogy a szatellitek intenzitása növekszik a töltés növekedésével. Ez az effektus igen fontosá válik nehézion-ütközéseknél.

A szatellitvonalak intenzitása mellett a spektrumvonalak szélessége (FWHM) is változik a bombázórészecske energiájával (lásd 13. ábra). A diagram a 15. ábrán, amelyet Matthews adatai alapján [48] állítottunk össze, azt mutatja, hogyan csökken a vonalszélesség a becsapódási energia függvényében. Ez a céltárgyatom meglökődésének tudható be, mivel a meglökési energia csökken a lövedék-energia növekedésével (kinematikus ütközési paradoxon). Megjegyezzük azonban, hogy a vonalszélesség gyakorlatilag független a lövedék töltésállapotától.



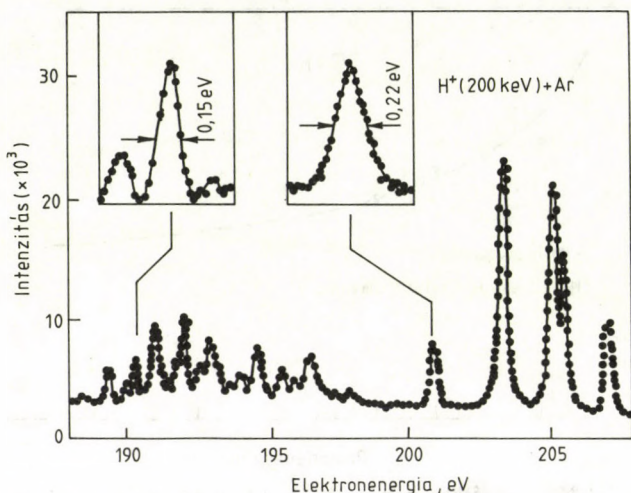
15. ábra.  $H^+$ -Ne ütközésben keltett  $KL_{23}L_{23}(^1D_2)$  Auger-vonal szélességének csökkenése a becsapódási energia növekedtével ([48] adatai alapján). A folytonos vonal csak a szem vezetésére szolgál

Igen jó felbontóképességű spektrométerrel a vonalak természetes szélessége tanulmányozható (lásd 1.3. alfejezet). Ily módon lehetővé válik a vakanciaállapotok élettartamának meghatározása a  $10^{-14} - 10^{-15}$  s tartományban. A 16. ábra egy példát mutat be a természetes vonalszélesség mérésekre. A műszeres szélesség ebben az esetben  $0,090 \pm 0,015$  eV.

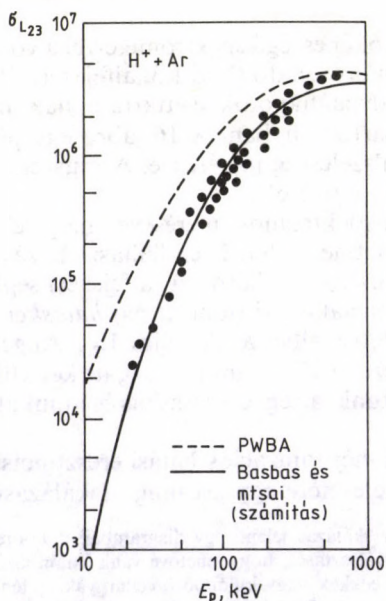
Auger-elektronspektrumok mérésével meg lehet határozni az Auger-hatáskeresztmetszetet. Ezek felhasználásával megfelelő fluoreszcenciahozam-értékek (lásd 1.1. alfejezet) segítségével meghatározható a vakanciakeltési (ionizációs) *hatáskeresztmetszet* is az érintett héjra, illetve alhéjra. A teljes  $L_{2,3}$  Auger-elektronkeltési hatáskeresztmetszet a 17. ábrán látható, itt két különböző elméleti görbét is bemutatunk, az egyezés Basbas és munkatársai [50] számításaival igen jó.

A 18. ábrán K-héj ionizációs hatáskeresztmetszetet adjuk meg C, N, O, F és Ne esetére egy „scaling” (skalázási<sup>(\*)</sup>) diagramban

(\*) „Scaling” vagy skalázás jelenti egy diagramban a koordinátatengelye(ke)n a változó(k) olyan megválasztását, hogy lehetővé válik különböző paraméterekkel (pl. különböző töltésű lövedékek vagy különböző céltárgyak esetén) jellemezhető mérési eredmények egy diagramon történő feltüntetése és az elmélettel való összehasonlítása.



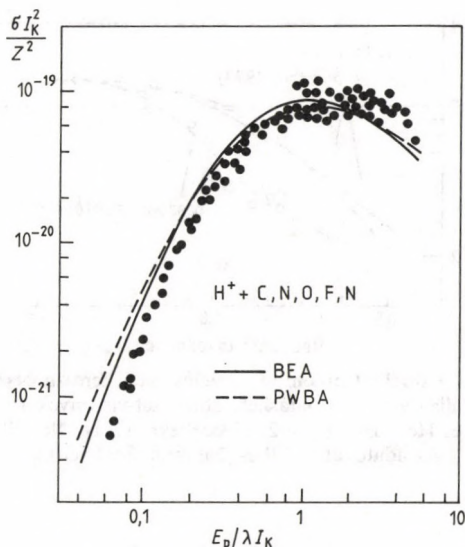
16. ábra. 200 keV-os  $H^+$ -becsapódással kiváltott Ar L Auger-spektrum [37, 49]



17. ábra.  $L_{23}$  Auger-elektronkeltési hatáskeresztmetszet protonbecsapódásnál. A feltüntetett kísérleti adatokra és elméleti görbékre vonatkozó részleteket lásd az [50] munkában. Az ábra az előbbi munkából lett véve kisebb módosítással



protonütközés esetére. A scaling paraméterek: K-kötési energia ( $I_K$ ) és a tömegviszony protonokra és elektronokra ( $\lambda$ ),  $E_p$  pedig a protonok ütközési energiáját jelenti. Mint látható, a scaling tökéletes, de alacsonyabb energiánál sem a „binary encounter” elmélet, sem a PWBA nem írja le a kísérleti adatokat.

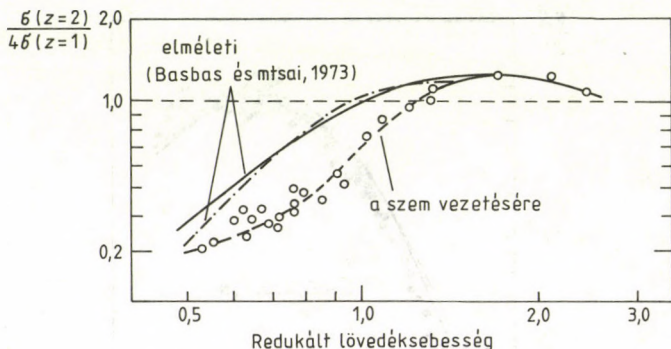


18. ábra. Auger-spektrum mérésekből meghatározott K héj ionizációs hatáskeresztmetszet protonbecsapódás esetére scaling diagram formájában. További részletek az [51] munkában, ahonnan az ábrát is vettük kisebb módosítással

A hatáskeresztmetszet-mérések rendkívül alkalmasak arra, hogy a vakanciakeltés elméleti modelljeit (ütközési mechanizmus) ellenőrizzük. Az L-alhéjak esetén a hatáskeresztmetszet sokkal érzékenyebb a számításokra, mint a K-héj vagy a teljes L-héj hatáskeresztmetszet. Az ütközési mechanizmus legfontosabb modelljeinek a direkt Coulomb-ionizáció, a kvázimolekuláris modell és a befogás vagy töltésátadás (kicserélés) tekinthető. Nem térünk ki itt a részletekre általában, de további megjegyzéseket teszünk a direkt Coulomb-ionizációra.

A direkt Coulomb-ionizáció leírására különböző közelítések lehetségesek, mint pl. a „binary encounter” közelítés (BEA) vagy

a síkhullámú Born-közelítés (PWBA). Mindkét esetben a keresztmetszet arányos a bombázórészecske  $Z_p$  töltésének négyzetével. Ez az ún.  $Z^2$  szabály közelítő érvényességű. Mind a kísérleti adatok, mind a részletes elméleti számítások eltérnek ettől a szabálytól, amint az pl. a 19. ábrán látható.



19. ábra. Eltérés a direkt Coulomb-ionizációs hatáskeresztmetszetre vonatkozó  $Z^2$  szabálytól. A diagramban a hatáskeresztmetszet-viszonyok vannak feltüntetve  $H^+$ ,  $D^+(Z_p=1)$  és  $He^+$ ,  $He^{2+}(Z_p=2)$  lövedékekre C, N, Ne céltárgyatomoknál. Az adatokat a [24] és [26] munkából vettük

## 2.2. Nehézion-lövedékek

Nincs merev határ a könnyű- és a nehézionok mint lövedékek között. Alapjában a hidrogén- és héliumionokat tekintik könnyű-ionoknak. A többieket egészen az urániumizotóp-ionokig szokásosan nehézionoknak nevezzük. A fő jellegzetessége a nehézion-ütközési folyamatoknak, hogy számos elektron lép be az ütközési kölcsönhatásba, beleértve a bombázóiont kísérő elektronokat is. Így ezekben a folyamatokban magas töltésállapotú ionok is létrejönnek, ami egy további jellegzetessége a szóban forgó folyamatoknak.

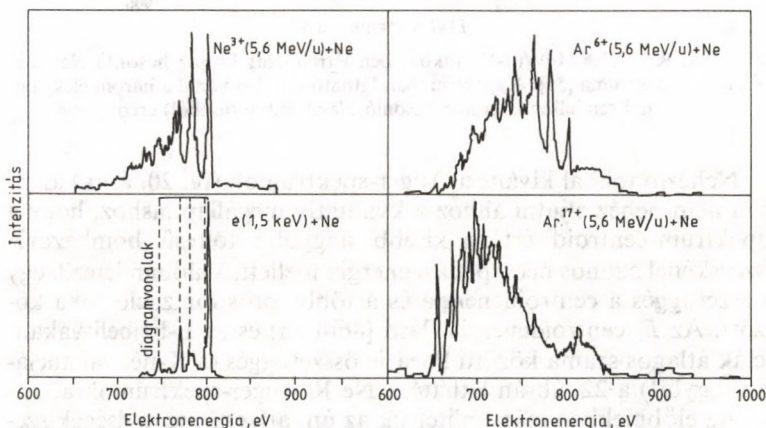
Nehézionokkal keltett Auger-elektronspektrumok tanulmányozása az iongerjesztéses Auger-spektrumok kutatásának kezdetén, a 60-as évek második felében indult meg (lásd a [26] munka III. táblázatát). Ezekben az esetekben azonban az  $Ar^+$ - és  $Ne^+$ -löve-

dékek energiája viszonylag alacsony (100—300 keV) volt, és az ionok csak egyszerűen töltöttek voltak.

Nagyenergiájú nehézion-ütközésekben keltett Auger-spektrumok (kb. 2MeV/u) először a 70-es években váltak a vizsgálatok tárgyává. Az első ilyen kísérletekben a bombázórészecskék oxigén-ionok voltak ( $5^+$  és  $7^+$  töltésállapotban), és a céltárgy ezekben és más kezdeti kísérletekben neon volt ([48, 52, 26], illetve a [29] munka IV. táblázata).

A 20. ábra szemlélteti a nehézionokkal gerjesztett Auger-spektrumok jellemző vonásait. Mindenekelőtt nagyszámú szatellitvonal van jelen jelentős átfedéssel a különböző héjakon létrejött nagyszámú vakancia következtében. Ezenkívül a kinematikus kiszélesedési hatás (az ún. azimutális kiszélesedés) is jelentkezik a vonalaknál. Az utóbbi kifejezettebb alacsony bombázóenergián pl. az  $\text{Ar}^+ + \text{Ar}$  ütközésben, ahol a bombázóenergia a 100—300 keV tartományba esik [15] vagy a  $\text{Ne}^+ + \text{Ne}$  ütközésben 500 keV bombázóenergiánál [41].

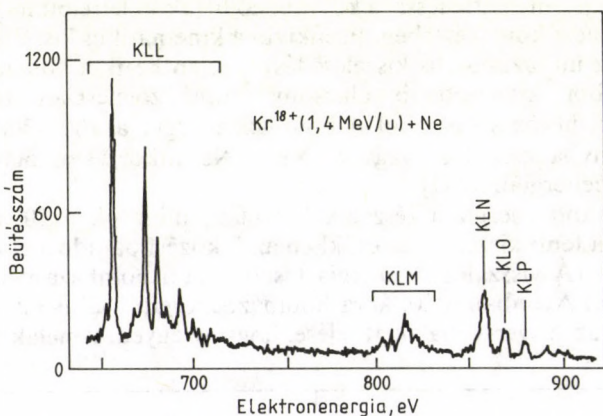
Magasabb energiájú részecskék esetén, mint pl. a 20. ábrán látható, a fenti kiszélesedés csökken az ütközési paradoxon következtében. (A visszalökési energia kisebb, ha a bombázási energia nagyobb.) Azonban a 20. ábra bombázóenergiájánál is oly nagymértékű az Auger-vonalak átfedése, hogy az egyedi vonalak tanul-



20. ábra. Ne K Auger-spektrum különböző lövedékeknél. Az ábrát az [53] munkából vettük, kis átalakítással



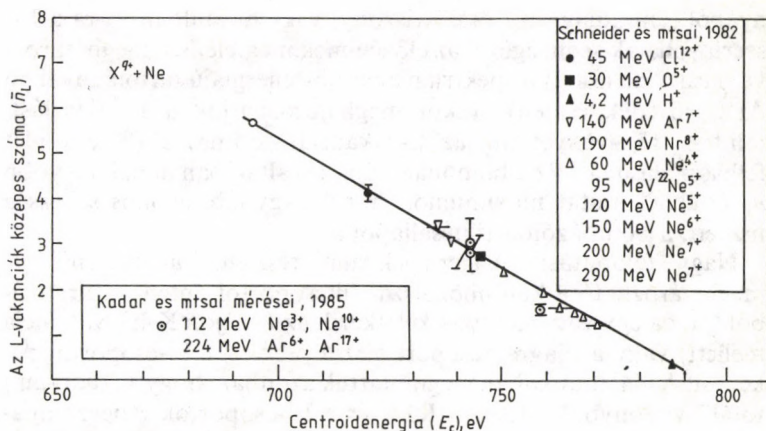
mányozása meglehetősen nehéz. Éppen ezért indokolt, hogy bizonyos átlagos (integrális) mennyiségeket határozzunk meg a spektrumból, s azokat statisztikus megfontolások alapján interpretáljuk. Meg kell azonban említeni, hogy ha a bombázórészecske még magasabb töltésállapotban van, úgy a céltárgyatom lefosztódhat csak néhány elektronnal rendelkező rendszerre, és pl. Li-, Be-szerű ionok képződhetnek. Ilyen esetekben ezekből az igen magasan ionizált atomokból származó individuális Auger-vonalak nehézség nélkül tanulmányozhatóak. Erre mutat példát a 21. ábra.



21. ábra.  $\text{Kr}^{18+}(1,4 \text{ MeV/u})\text{-Ne}$  ütközésben létrehozott Li-hoz hasonló Ne-atom K Auger-spektruma [55]. A spektrumban látható minden vonal a három elektronnal rendelkező, Li-hoz hasonló Ne-atomból (ionból) ered

Nehézionokkal kiváltott Auger-spektrumok (pl. 20. ábra) alapján nem nehéz eljutni ahhoz a kvalitatív megállapításhoz, hogy a spektrum-centroid értéke kisebb nagyobb töltésű bombázórészecskénél azonos becsapódási energia mellett. Valóban létezik egy összefüggés a centroidenergia és a többszörös ionizáció foka között. Az  $E_c$  centroidenergia (lásd [86]-ban) és az L-héjbeli vakanciák átlagos száma közötti lineáris összefüggés (a K-héj vakanciával együtt) a 22. ábrán látható a Ne K Auger-spektrumokra.

Az előbbieken már említettük az ún. átlagos mennyiségek szerepét a szóban forgó folyamatok jellemzésében, különösen akkor, ha az energiafeloldás nem teszi lehetővé az egyes spektrumvonalak



22. ábra. Összefüggés a különböző töltésállapotú és energiájú ionok ( $X^{q+}$ ) becsapódás által keltett Ne K Auger-spektrumok centroidenergiája ( $E_c$ ) és az L-vakanciák közepes száma ( $\bar{n}_L$ ) között. (Az elméleti számításokat lásd a [25] és [56] munkákban.)

elkülönítését és tanulmányozását (jelentős, többszöri átfedés van az egyes vonalak között). Ilyenkor statisztikus megfontolásokról kell kiindulnunk. Jelöljük  $P_n$ -nel  $n$  vakancia keltésének valószínűségét az L-héjon egy K-héj vakancia keltésével együtt, ugyanazon ütközési folyamatban, akkor statisztikus megfontolások alapján [52]:

$$P_n = \binom{8}{n} p_L^n (1 - p_L)^{8-n}. \quad (7)$$

Itt  $p_L$  az egyelektron-ionizáció valószínűsége az L-héjon,  $P_0$  pedig a diagramvonalak keletkezési valószínűségét jelenti. Fontos összefüggések itt a következők:

$$\bar{n}_L = \sum_{n=0}^8 n_L P_n = 8 p_L \quad (8)$$

és

$$\sum_{n=0}^8 P_n = 1. \quad (9)$$

Ha rendelkezünk kísérleti értékkel  $P_n$ -re, pl.  $P_0$ -ra, a diagramvonalak összegének a teljes K-Auger spektrumra vonatkozó viszo-



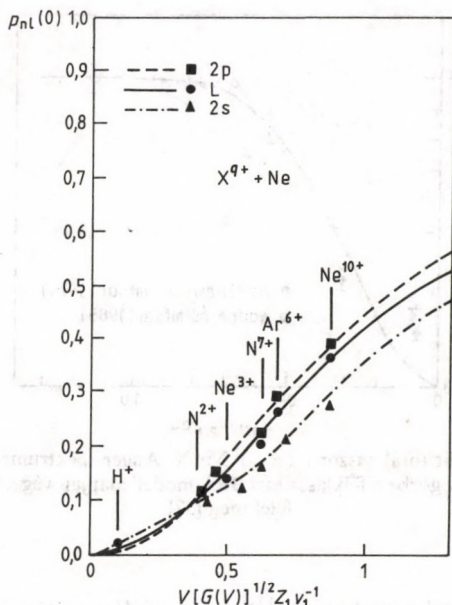
nyából (ún. „diagram/totál” viszony) vagy hasonlóan  $P_6$ -ra a Lischer-vonalak segítségével az előzőeknek megfelelően meghatározva (lásd a 20. ábrán a spektrum alacsony energiájú tartományában  $\text{Ar}^{17+}$ -lövedék esetén), akkor meghatározhatjuk a  $P_n$  eloszlást, mint  $n_L$  függvényét ( $n_L$  az L-vakanciák száma) a (7) egyenlet felhasználásával. Ez a binomiális eloszlás általában annál nagyobb  $n_L$  értéknél mutat maximumot, minél nagyobb, azonos sebesség mellett, a bombázóion töltésállapota.

Nagy felbontású Auger-spektrum részletes analizisének  $p_L$  meghatározható a különböző szatellitcsoportok intenzitásarányából (pl. ha egy vagy két lyuk keletkezik az L-héjon K-héj vakancia mellett) vagy a diagramcsoport viszonyából a  $\text{KL}^1$ -csoporthoz<sup>(\*)</sup> képest. A [44] munkában megmutattuk azonban, hogy a „diagram/totál” viszonyból, illetve a  $\text{KL}^0$ - és  $\text{KL}^1$ -csoportok Auger-vonalainak viszonyából meghatározva a  $p_L$ -et, a két érték hibahatáron kívül különbözik egymástól. Ennek az az oka, hogy ilyen jó felbontásnál különbséget lehet tenni a szatellitek között aszerint, hogy a kezdeti állapotban a vakanciák ionizáció vagy magasabb nívóra való gerjesztés révén jönnek létre. Meg tudtuk határozni a 2s- és 2p-alhéjra vonatkozó  $p_{2s}$  és  $p_{2p}$  ionizációs valószínűségeket is az ionizációs szatellitekre, és ezek is különböztek egymástól.

Sikerült egyszerű „binary encounter” leírást kidolgozni a kísérleti  $p_L$  értékek leírására az [53, 57, 59] közleményekben és megadni egy rájuk vonatkozó scalinget (skálázást — lásd előbb) is. Mint a 23. ábrán látható, ezen számítások és az igen pontos kísérleti adatok között igen jó az egyezés. Az is látható, hogy egy másfajta scaling érvényes a  $p_{2s}$ ,  $p_{2p}$  és  $p_L$  esetekre. A modell jól interpretálja a különböző  $p_L$  értékeket a kísérleti paraméterek széles tartományában elegendően magas becsapódási sebességek mellett (magasabb, mint az atomi elektron  $v_e$  sebességének egyharmad része). Megfelelő számításokat végeztek csatolt csatornák módszerével is [60] (további hivatkozásokat lásd az [58] munkában). Ezek a számítások átfogóak és realiztikusak, de meglehetősen komplikáltak és nem vezetnek egyszerű scalingre.

Említsünk meg itt még egy további, a nehézion-ütközésekre nagyon jellemző egyszerű mennyiséget, az ún. szatellit/totál viszonyt is:  $R_{S/T}$ . A 24. ábra ezt a viszonyt mutatja Ne K Auger-

(\*)  $\text{KL}^n$  jelöli, hogy a K-héjon van egy lyuk és az L-héjon  $n$  lyuk ( $n=0, \dots, 8$ ).



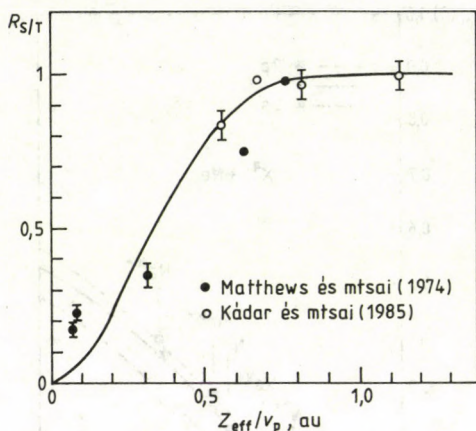
23. ábra. Egy félklasszikus sokszoros ionizációs BEA ("binary encounter approximation") modell [57] alapján végzett számítások összehasonlítása a kísérleti adatokkal a Ne L-héj esetére [58]. A  $p_{nl}(0)$  itt az ionizációs valószínűség az  $nl$  alhéjra, zérus impakt paraméternél,  $G(V)$  a BEA scaling függvény [61] és  $V=v_1/v_2$  ( $v_1$  a lövedék sebessége,  $v_2$  a lövedék sebessége az érintett atomi héjra)

elektronspektrumokra különböző bombázóionok esetén. Az egyszerű scaling erre a mennyiségre igen jónak látszik.

A hatáskeresztmetszet, amely bizonyos értelemben átlagos vagy integrális paraméternek tekinthető, szintén meghatározható az Auger-elektronspektrumokból nehézion—atom ütközésekben. Egy tipikus példa látható a 25. ábrán, a megfelelő adatokkal együtt,  $H^+$  becsapódása esetén neon céltárgyon. A befogási és ionizációs járulékok a teljes hatáskeresztmetszethez szintén fel vannak tüntetve. Abszolút hatáskeresztmetszet-mérések nehézion-becsapódás esetére különben ritkák a nagy energiájú tartományban.

Megemlítjük még itt az ún. hiperszatelliteket. Ezek K Auger-spektrumokban akkor jelennek meg, ha nemcsak egyszeres, hanem kétszeres vakancia is keletkezik a K-héjra az ütközésben. A 20.





24. ábra. Szatellit/totál viszony ( $R_{s/T}$ ) Ne K Auger-spektrumra mint a  $Z_{eff}/v_p$  függvénye [53]. A görbe a félklasszikus BEA modell alapján végzett számításoknak felel meg [57]

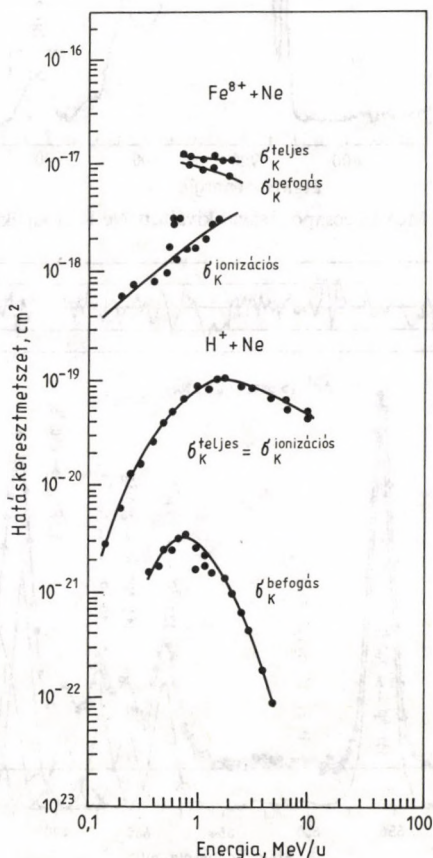
ábrán lévő spektrumban  $Ar^{17+}$ -becsapódás esetén intenzitás növekedést lehet észrevenni 915 eV környezetében, de a hiperszatellit-csoport igazán jól a 26. ábrán látható [62].

Egyes Auger-elektronvonalak tanulmányozása akkor lehetséges, ha a műszeres felbontás megfelelő, és a vonalkiszélesedés ezt megengedi. A 20. ábrán látható, hogy a diagramvonalak intenzitása nagymértékben változik a lövedékion rendszámának függvényében és a bombázóionok töltésállapotával azonos sebességnél (lásd pl. a legintenzívebb diagramvonalat, 804,3 eV-nál). Az  $Ar^{17+}$  esetében például a diagramvonalak már nem látszanak. Másrésről az utóbbi bombázóionnál más igen kifejezett vonal (pontosabban vonalcsoport) jelenik meg az Auger-spektrumban 650 eV körül (lásd a legalacsonyabb energiájú tartományt a 20. ábra spektrumában). Ezek az úgynevezett Li-szerű Auger-vonalak.

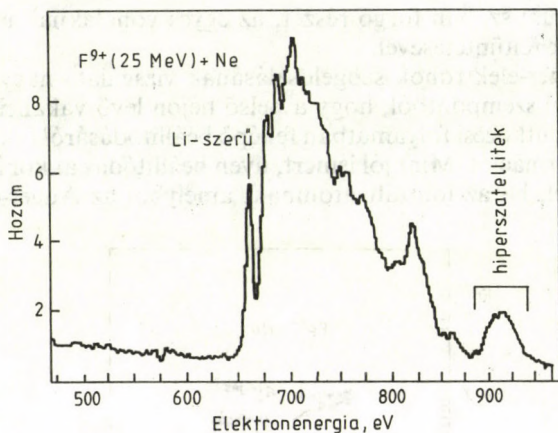
A 650 és 680 eV közötti Li-szerű állapotokat neon esetén alaposan megvizsgálták kísérletileg és elméletileg is. Az eredményeket a [31] munka tartalmazza. Meg kell említenünk, hogy e problémakörben további, részletesebb, jobb feloldással végzett vizsgálat van folyamatban intézetünkben [63–64]. A 27. ábrán láthatjuk az  $Ar^{16}(5,5 \text{ MeV/u}) + Ne$  ütközésből származó Ne K Auger-elekt-

ronspektrum szobán forgó részét, az egyes vonalaknak megfelelő átmenetek feltüntetésével.

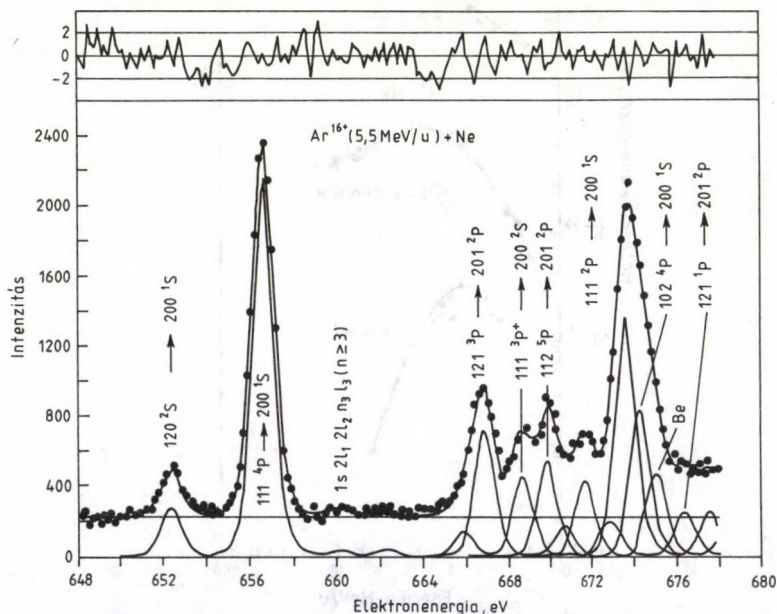
Az Auger-elektronok szögeloszlásának vizsgálata nagy jelentőségű olyan szempontból, hogy a belső héjon lévő vakanciaállapotoknak az ütközési folyamatban fellépő beállítódásáról (alignment) nyújt információt. Mint jól ismert, ilyen beállítódás akkor lép fel az ütközésnél, ha az ionizált atomnak, amelyből az Auger-elektron



25. ábra. A teljes, a befogási és az ionizációs hatáskeresztmetszet  $\text{F}^{8+} + \text{Ne}$  és  $\text{H}^+ + \text{Ne}$  ütközésekben a becsapódási energia függvényében, a megfelelő Auger-spektrumokból meghatározva ([73]-ból [74] adatai alapján)



26. ábra.  $F^{9+}$  (25 MeV)-becsapódásával kiváltott Ne KLL-spektrum [62]

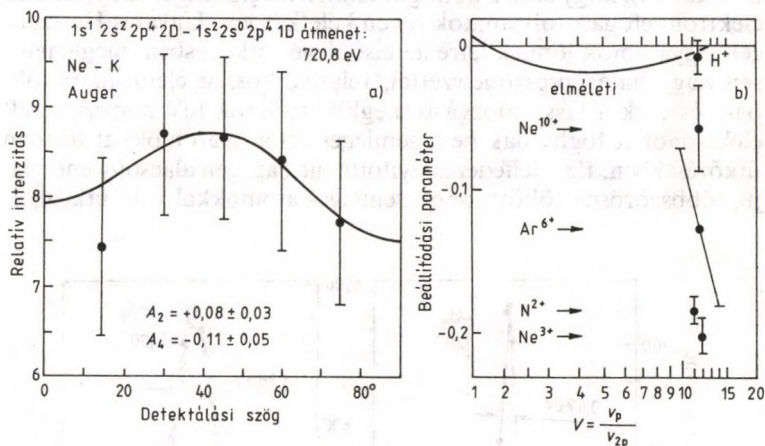


27. ábra. Auger-vonalak a Ne Li-hoz hasonló állapotaiból, amelyek az  $Ar^{16+}$  (5,5 MeV/u) + Ne ütközésben jöttek létre [64]. Az ábra felső részén az ún. reziduál: K – F van feltüntetve (ahol K a kísérleti, F az illesztett spektrum), azaz a kísérleti adatok bizonytalansága



emittálódik,  $J \geq 1$  pályamomentuma van. A részletekre vonatkozóan a [65—67] összefoglaló munkákra utalunk.

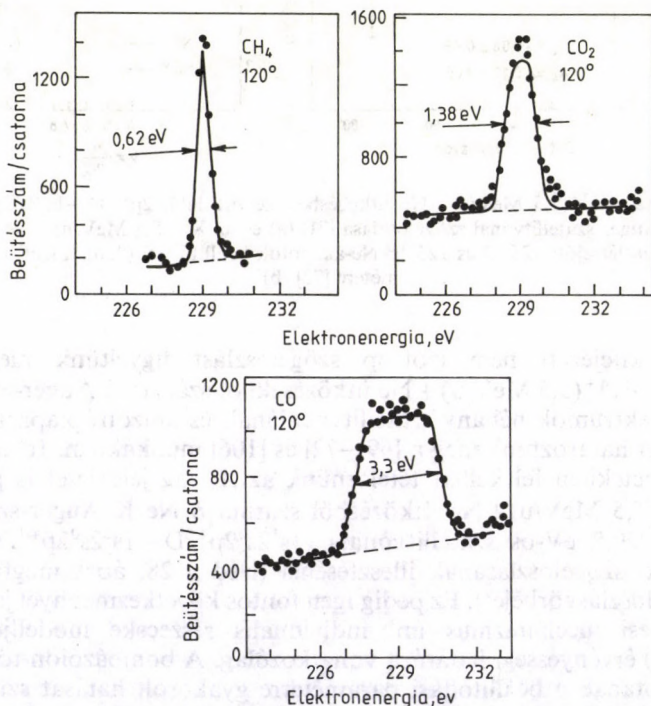
Nehézion-ütközések esetén az Auger-szatellitiek nem izotrop szögeloszlásának kimutatását a [68] cikkben közzétették először.



28. ábra.  $Ne^{3+}(5,5 \text{ MeV/u}) + Ne$  ütközésben keltett  $1s^1 2s^2 2p^4 {}^2D - 1s^2 2s^0 2p^4 {}^1D$  KLL-Auger szatellitvonal szögeloszlása [71] (a) és az  $X^{q+}(5,5 \text{ MeV/u}) + Ne$  ütközésekben létrejött  $125 {}^1P$  és  $125 {}^3P$  Ne-állapotok beállítódási ("alignment") paramétere [72] (b)

Igen kifejezett nem izotrop szögeloszlást figyeltünk meg a  $Ne^{q+}$ ,  $Ar^{q+}(5,5 \text{ MeV/u}) + Ne$  ütközésekből származó Auger-elektronspektrumok néhány szatellitvonalánál, és anizotrópiaparamétereket határoztunk meg a [69—72] és [106] munkákban. Itt egyes átmenetekben fel kellett tételeznünk az  $A_4$  tag jelenlétét is pl. a  $Ne^{3+}(5,5 \text{ MeV/u}) + Ne$  ütközésből származó Ne K Auger-spektrum 720,8 eV-os szatellitvonala ( $1s^1 2s^2 2p^4 {}^2D - 1s^2 2s^0 2p^4 {}^1D$  átmenet) szögeloszlásának illesztésénél (lásd a 28. ábra megfelelő szögeloszlásgörbéjét). Ez pedig igen fontos következménnyel jár az ütközési mechanizmus ún. individuális részecske modelljének (IPM) érvényességi határára vonatkozólag. A bombázóion töltésállapotának a beállítódási paraméterre gyakorolt hatását szintén vizsgáltuk, s az elméleti jóslások ellenére határozott függést lehetett kimutatni [72] (lásd a 28. b. ábrán).

○ A  $\text{Xe}^{31+}$  (200 MeV/u) + Ne ütközésből származó Ne KLL Auger-spektrumban a Li-szerű vonalak mellett néhány  $1s2s4p$  és  $1s2p4p$  konfigurációnak megfelelő vonalat is megfigyeltek [68]. Később megmutatták [54] (további hivatkozásokat lásd a [35] munkában), hogy ezek a konfigurációk a meglökött céltárgyonban elektronbefogási folyamatok révén keletkeznek. Ugyanis He-szerű céltárgyatomok jönnek létre az elsődleges ütközésben, meglehetősen nagy hatáskeresztmetszettel, relatíve hosszú életű állapotokban, és ezek a lassú mozgású meglökött ionok (eV nagyságrend) elektronokat foghatnak be a semleges céltárgyatomokkal történő ütközésekben. Ez a felfedezés nyitotta meg az igen alacsony energiájú, többszörösen töltött ionok semleges atomokkal való ütközésé-



29. ábra. Az  $\text{Ar}^{12+}$  (56 MeV) különböző céltárgymolekulákba ("targetekbe") történő becsapódásánál keltett C  $1s^1 2s^1 2p^1$   $^4\text{P}$ - $1s^2$   $^1\text{S}$  Auger-vonala [76]

nek új kutatási területét. Ilyen folyamatok csak ezen az úton vizsgálhatók.

Végül meg kell említenünk, a nehézion—atom ütközésekben fellépő ún. „molekuláris explózió” megfigyelését. A 29. ábra  $\text{Ar}^{12+} + \text{CX}$  ütközésekben gerjesztett C Auger-spektrumot mutat három különböző molekuláris céltárgyra (célmolekulára). A „csonkított” vonal a CO esetén kb. ötször nagyobb szélességű, mint a  $\text{CH}_4$ -céltárgy esetében észlelhető megfelelő vonal. Ezt a jelenséget az érintett molekulák sztereometriai szerkezete alapján lehet megérteni.



### 3. Auger-átmenetek a bombázóionban

Auger-átmenetek, Auger-elektron kibocsátása nemcsak az ütközésben gerjesztett, visszalökött atomból lehetséges, de fölléphet a bombázóionban is, ha annak vannak elektronjai, azaz nem csupasz ion. Ez az Auger-elektronspektroszkópia újszerű, ígéretes ága. A téma jó áttekintése a [11, 31, 39, 75] munkákban található.

#### 3.1. Kinematika és a folyamatok jellemző vonásai

A céltárgy-Auger-spektroszkópiával szemben az ún. lövedék-Auger-spektroszkópiában az Auger-elektronok egy gyorsan mozgó ionból lépnek ki. Ez a körülmény különböző kinematikai hatások megjelenésével jár.

Tételezzük fel, hogy a lövedék szórási szöge nagyon kicsiny. Akkor az Auger-elektron laboratóriumi rendszerben megfigyelhető  $E$  energiája és a lövedékhez rögzített rendszerbeli  $E'$  energia között az

$$E = [t_p^{1/2} \cos \theta + (E' - t_p \sin^2 \theta)^{1/2}]^2 \quad (10)$$

összefüggés áll fenn. Itt  $\theta$  a becsapódó ion irányához viszonyított elektronmegfigyelési irány, és  $t_p = T_p m_e / M_p$  (a további jelölések magyarázatát lásd az 1.4. alfejezetben). Az (5) egyenlet a (10) összefüggés kis szögekre érvényes változata. Ha a lövedék gyorsabb, mint az emittált elektron, a (10) egyenletben negatív kifejezés jelenik meg a négyzetgyök alatt, s így az egyenletnek nincs megoldása. Eszerint a megfelelő Auger-csúcs nem figyelhető meg a  $\theta = \arcsin (E'/t_p)^{1/2}$ -nál nagyobb szögeknél, kisebb szögeknél azonban két vonal jelenik meg (lásd 9. ábra).



Az 1.4. alfejezetben már említettük a kinematikai kiszélesedési hatásokat. Itt az  $\Delta E(\theta)$  vonalkiszélesedés meglehetősen gyorsan változik  $\theta$ -val (lásd pl. a 30. ábrán). Az erre vonatkozó elsőrendű tag a következő:

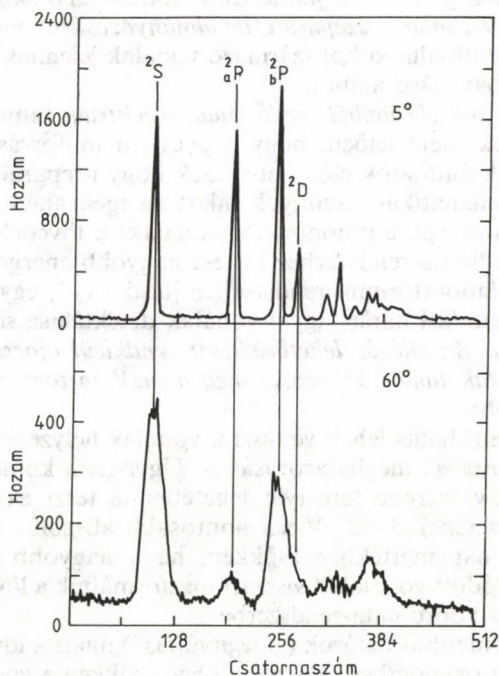
$$\Delta E(\theta) = \Delta\theta \cdot 2(Et_p)^{1/2} \sin\theta [1 - (t_p/E)^{1/2} \cos\theta]^{-1}, \quad (11)$$

ahol  $\Delta\theta$  a spektrométer bemenő (akceptancia-) szöge. Látható, hogy a vonalszélesség a belépési energiától is függ.

Nyilvánvaló, hogy  $0^\circ$ -nál

$$E = (t_p^{1/2} + E'^{1/2})^2. \quad (12)$$

Ily módon lehetőségünk van olyan jó feloldású Auger-elektron-spektroszkópia megvalósítására, amelyben a lövedékionból kibo-



30. ábra. Li autoionizációs spektruma a  $\text{Li}^+(250 \text{ keV}) + \text{He}$  ütközésből  $5^\circ$  és  $60^\circ$ -nál [78]

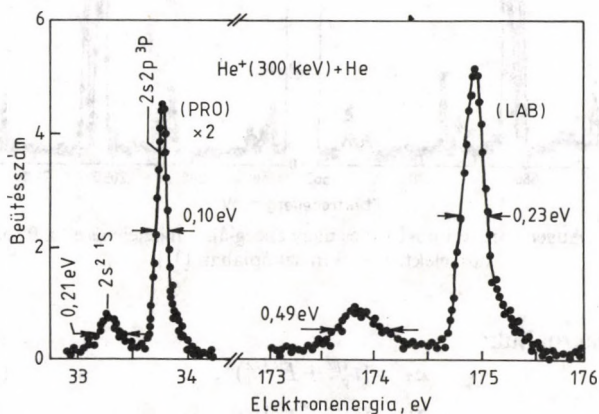
csátott Auger-elektronok spektrumát a lövedék irányához képest  $0^\circ$ -os irányban mérjük, a lehető legkisebb akceptanciaszögű spektrométerrel. Ezt a technikát hívjuk  $0^\circ$ -os lövedék-Auger-elektron-spektroszkópiának. E módszer intenzív használatát a [77] munkában kezdeményezték.

A lövedék-Auger-spektroszkópia néhány előnyös tulajdonságot mutat. Soroljunk fel ezek közül néhányat:

- Nehézion-bechapódási spektroszkópiánál az ún. „vonalkéveredés” jelenti az egyik legnagyobb problémát: a spektrumban fel nem oldott „keverékben” jelentkeznek Auger-vonalak, amelyek általában különböző töltésállapotokhoz ( $KL^n$ ) tartoznak (lásd pl. a 20. ábrán, de még a nagy feloldású 27. ábrán látható spektrumban is). Ha lövedék-Auger-spektroszkópiában He,  $H_2$  könnyű céltárgyakat használunk, úgy lehetőség van meghatározott töltésállapotokból származó Auger-vonalak szeparált tanulmányozására, mert általában egy töltésállapotból származó vonalak jelennek meg a spektrumban (lásd alább).
- Igen sokféle ionból eredő Auger-spektrum tanulmányozható annak megfelelően, hogy a gyorsító ionforrásában milyen ionok állíthatók elő, illetve ezek hogy preparálhatók.
- A kinematikai viszonyok miatt az igen alacsony energiájú vonalak (pl. autoionizációs vonalak) a lövedékhez rögzített koordináta-rendszerhez képest nagyobb energiára tolódnak el a laboratóriumi rendszerben [lásd a (12) egyenletet; ez az ún. eltolási hatás], így a vonalak detektálása sokkal egyszerűbb. Az eljárás lehetővé teszi rendkívül alacsony energiájú vonalak tanulmányozását még a meV tartományban is (lásd később).
- A fenti hatás lehetővé teszi a vonalak helyzetének igen nagy pontosságú meghatározását is. Ugyanis a kontakt potenciál relatív szerepe (amelyik lehetetlenné teszi az Auger-vonal helyzetének 1—2 eV-nál pontosabb abszolút meghatározását) nagymértékben csökken, ha a nagyobb energiák felé eltolódott vonalakat visszatranszformáljuk a lövedékhez rögzített koordináta-rendszerbe.
- Kinematikus hatások („megnyújtás”) miatt a lövedékhez rögzített rendszerben nagymértékben csökken a vonal szélessége. Így a laboratóriumi rendszerben mért  $0^\circ$ -os Auger-spektrumok alövedékhez rögzített rendszerbe való transzformálás



után kisebb szélességűek lesznek, mint az jól látható a 31. ábrán. Ilyen módon igen jó felbontású mérések lehetségesek (egészen a természetes vonalszélességig).



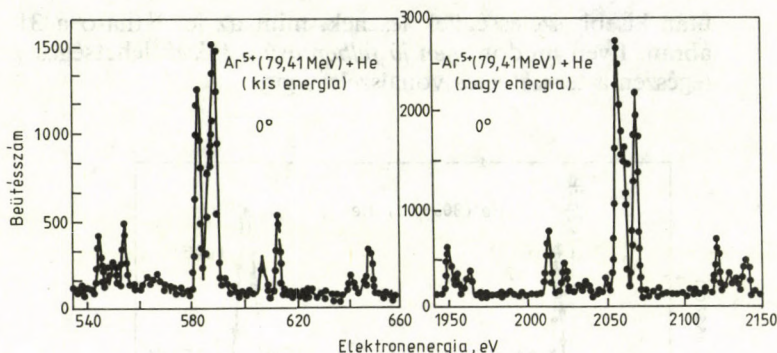
31. ábra. Autoionizációs vonalak a laborrendszerben (LAB) felvéve és ugyanazok a lövedékrendszerbe (PRO) történt transzformáció után [39]

A  $0^\circ$ -os lövedék-Auger-spektroszkópiának természetesen vannak bizonyos korlátai is. Így pl. csak bizonyos típusú ionállapotok állíthatók elő a nyalámban, továbbá a vonalak intenzitásarányában torzítások léphetnek fel az anizotrop szögeloszlás és a különböző nívóélettartamok miatt.

A  $0^\circ$ -os lövedék-Auger-spektroszkópia kiértékelésében általánosan használt a következő eljárás. A kettőződési hatás miatt az Auger-vonalak azonos csoportja két különböző helyen jelenik meg a spektrumban [lásd (10) egyenlet és 9. ábra]. A kis energiánál megjelenő struktúra a nagy energiájúnak megfelelő „reflektált kép” (lásd a 32. ábrán). Az előbbit „alacsony energia” vagy „ $180^\circ$ -os”, az utóbbit „nagy energia” vagy „ $0^\circ$ ” jelöléssel illetik.

Ha felhasználjuk a (12) egyenletet, az Auger-vonalak energiája pontosan határozható meg a lövedékenergia értékének változtatásával (amely általában nem ismert kielégítő pontossággal) egészen addig, amíg a megfelelő vonalak  $E'$  energiaértékei egybeesnek. Az eljárás során a (12) egyenletből származtatott következő összefüg-





32. ábra. Az Auger-vonalcsoport kis és nagy energiájú „megjelenése” a  $0^\circ$ -os lövedék-elektronspektroszkópiában [31]

géseket használjuk:

$$E_H = (t_p^{1/2} + E'^{1/2})^2, \quad (12'a)$$

$$E_L = (t_p^{1/2} - E'^{1/2})^2. \quad (12'b)$$

Itt  $E_L$  jelenti egy szóban forgó vonal energiáját az alacsony energiájú megjelenési tartományban és  $E_H$  ugyanannak a vonalnak az energiáját a nagy energiájú megjelenési tartományban laborrendszerben (lásd a 3.1. alfejezetet).

Jóllehet a lövedék-Auger-spektroszkópiában nagyszámú mérést végeztek el fóliatargeteken (jó áttekintést adnak a [31] és [79] összefoglaló munkák), a továbbiakban csak gáztargeteken végzett lövedék-Auger-spektroszkópiai eredményekkel foglalkozunk. Meg kell jegyeznünk azonban, hogy a fóliatargetek pontos lokalizációja rendkívüli előnyt jelent időkéseleltetési mérésekben (nanoszekundumos tartományban) végzett élettartam-meghatározásoknál.

### 3.2. A bombázóion kiválasztott töltésállapotainak Auger-spektroszkópiája — „ionsebészet”

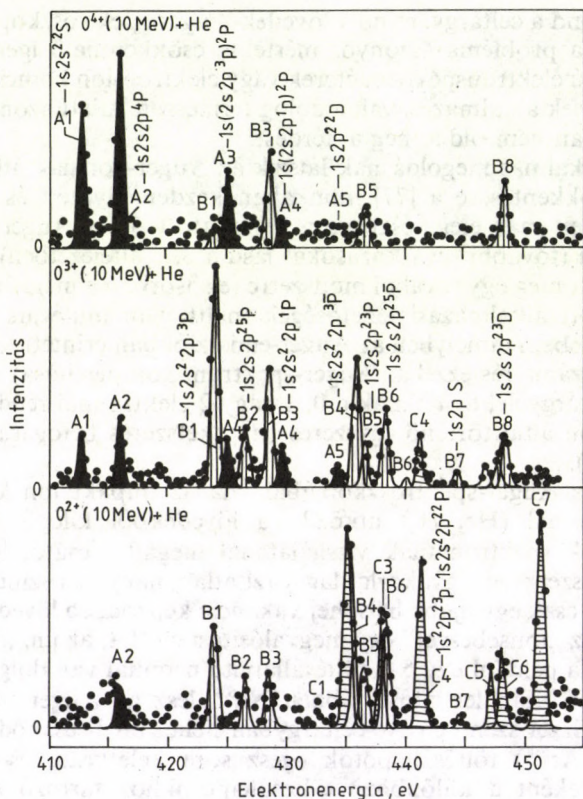
Mint láttuk, nehézion-ütközésekben keltett Auger-spektrumokban egy sor szatellitvonal jelenik meg (amelyek egyúttal ki is szélesednek bizonyos esetekben). Ilyen spektrumok analízise rendkívül

nehéz, mind a céltárgy, mind a lövedék-Auger-spektroszkópiában. Jóllehet, a probléma bizonyos mértékig csökkenthető igen nagy felbontású elektronspektrométerek vagy elektron-ion koincidencia elrendezések alkalmazásával, a dolog természete miatt azonban ez önmagában nem oldja meg a kérdést.

Igen alkalmas megoldásnak látszik az Auger-vonalak átfedésének lecsökkentésére a [77] munkában kezdeményezett és a 3.1. alfejezetben már elég részletesen bemutatott  $0^\circ$ -os Auger-spektroszkópia (további hivatkozásokat lásd a 3.1. alfejezetben). Csak utalunk itt még egy további módszerre (elsősorban a meglehetősen korlátozott alkalmazási lehetőségek miatt nem mutatjuk itt be részletesebben), amelyben az Auger-emissziókban érintett töltésállapotok száma (és ezzel az Auger-spektrum komplexitása) lecsökken a céltárgyelektronoknak a 0, 1 vagy 2 elektronnal rendelkező lövedékion által történő egyszeres vagy kétszeres befogása révén (lásd [80]).

A  $0^\circ$ -os Auger-spektroszkópiában, ha az impakt ion könnyű céltárgyionnal (He,  $H_2$ ) ütközik, a lövedékből kilépő Auger-elektronok spektrumának vizsgálatánál megállapítható, hogy a külső héj szerkezete gyakorlatilag torzítatlan, nagy valószínűséggel általában csak egy újabb belsőhéj-vakancia képződik a lövedékionban. Ez az „ionsebeszet” egy megvalósítási módja, az ún. „tűionizáció”. Ha például egy  $5+$  töltésállapotú neonnal van dolgunk, a tűionizáció után legvalószínűbben  $Ne^{6+}$  lesz az Auger-emisszió forrása. Ezzel szemben Ne-céltárgyban nehézion becsapódásánál (például  $Ar^{6+}$ ) töltésállapotok egész sora keletkezik és ennek eredményeként a különböző töltésállapotokhoz tartozó Auger-vonalak keverékét kapjuk, nagymértékű átfedéssel (20. ábra). A 33. ábra az Auger-spektrumokat mutatja abban az esetben, ha ugyanaz az ion ( $O^{q+}$ ) különböző töltésállapotban ütközik a könnyű céltárgyatommal. Az  $O^{3+}$  esetben leginkább Be-szerű vonalak jelennek meg az Auger-spektrumban, míg  $O^{4+}$  lövedék esetén Li-szerű vonalak mellett csak igen kevés Be-szerű vonal látható. A tárgyalt munkában nemcsak egy elektron részvételével történő gerjesztés és elektronvesztés, de megfelelő kételektronos folyamatok is a vizsgálat tárgyát képezték [31]. Li-szerű, Be-szerű és B-szerű Ne K Auger-vonalak energiáját is meghatározták ezzel a módszerrel és elvégezték az egyes vonalak azonosítását [81].





33. ábra.  $0^\circ$ -os lövedék-elektronspektrum  $O^{2+}$ ,  $O^{3+}$ ,  $O^{4+}$  (10 MeV) He-ba történő becsapódásánál [31]

### 3.3. Igen alacsony energiájú elektronok — „mozgó laboratórium”

Mint a 3.1. alfejezetben láttuk, a laboratóriumi rendszerben mért  $E$  energia alacsonyabb energiák felé ( $E'$ ) tolódik el a lövedék nyugalmi rendszerében kinematikai okokból [lásd a (12) egyenletet]. Ez teszi lehetővé az igen alacsony energiájú (10 eV-tól egészen le a meV tartományig a lövedékrészecske rendszerében) Auger-



elektronok tanulmányozását. Ilyen alacsony energián a spektrumok mérése instrumentális nehézségek miatt lehetetlen volna a vonaleltolódási hatás kihasználása nélkül.

Az igen alacsony energiájú elektronok mérésének jellemző vonása, ha a  $0^\circ$ -os lövedék-Auger-elektronspektroszkópiát alkalmazzuk az, hogy az alacsony energiájú elektron vonalak az ún. ELC-csúcs („cusp”) szárnyain jelennek meg, szimmetrikusan mindkét oldalon (8. ábra). Az ún. kontinuumba történő elektronvesztési csúcs (ELC), amelynek „cusp” alakja van, az elektronspektrumban különben olyan laboratóriumi elektronenergiánál jelenik meg, amely megfelel a részecske sebességének (lásd részletesebben a [107], [84] és [85] munkákban).

Az igen alacsony energiájú vonalaknak a cusp szárnyain való megjelenése érthető, minthogy a cusp csúcsának a helyzete a laboratóriumi rendszerben mérve megfelel a lövedékrendszer nulla energiájú pontjának [lásd a (13) egyenletet]. Erre vonatkozó részleteket a [82] és [83] munkákban találunk.

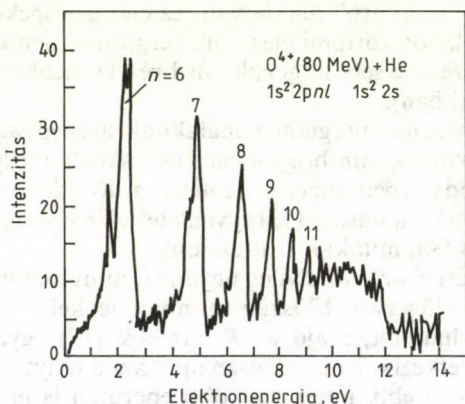
A kiértékelési eljárás itt elvileg ugyanaz, mint más  $0^\circ$ -os spektrumoknál (3.2. alfejezet). Először azonban le kell vonni a simán változó cusp hátteret, majd az  $E'$  értékek (12) egyenlet szerinti számítása következik. Itt is felhasználjuk azt a tényt, hogy az egyes vonalak mind kisebb, mind nagyobb energián is megjelennek (a „cusp” két szárnyán) és beállítjuk a megfelelő bombázóenergiát a számítási eljárásban (a cusp csúcs maximumának meghatározásáról van itt szó). Miután megkaptuk az  $E'$  energiaértékeket a lövedék rendszerében, a spektrumot is megkaphatjuk ugyanebben a rendszerben a laboratóriumi rendszerben felvett spektrum

$$\frac{d\sigma'}{dE'd\Omega} = \left(\frac{E'}{E}\right)^{1/2} \frac{d\sigma}{dEd\Omega} \quad (13)$$

egyenlet szerinti transzformálásával. Arról van szó ugyanis, hogy a spektrumvonalak intenzitása is különböző a két rendszerben.

A fenti módszerrel tanulmányozandó vonalak autoionizációs állapotokból keletkeznek, ezeket nehézion—atom ütközésekben kettős gerjesztések hozzák létre. Pl. a  $\text{Ne}^{6+}(100 \text{ MeV}) + \text{He}$  ütközésekben a  $2s$ -elektronok egyike a  $2p$ -alhéjba, a másik pedig egy  $nl$  Rydberg-nívóra gerjesztődik, létrehozva az  $1s^2 2pnl$  autoionizációs állapotot. Így, ha energetikailag megengedett, föllép a  $2p$ - $2s$  átmenet és az elektron emissziója az  $nl$ -héjról (Coster—Kronig-átmenet). Az is lehetséges, hogy az ütközés előtt az egyik

elektron az  $nl$ -héjon van és egy vakancia van a  $2s$ -alhéjon és csak a másik  $2s$ -elektron gerjesztődik  $2p$ -re az ütközési folyamatban. Egy másik példa lehet a  $\text{Ne}^{4+}(70 \text{ MeV}) + \text{He}$  ütközés; itt az  $1s^2 2s 2pnl$  vagy az  $1s^2 2s^2 3nl$  autoionizációs állapotok keletkeznek. Lazán kötött Rydberg-elektronokat tartalmazó autoionizációs állapotok szintén képződhetnek olyan folyamatokban, amelyekben a lövedékion egy vagy több elektront fog be a céltárgyból.



34. ábra. Rydberg-állapotoknak tulajdonított autoionizációs vonalak sorozata az  $\text{O}^{4+}(80 \text{ MeV}) + \text{He}$  ütközésből [8]

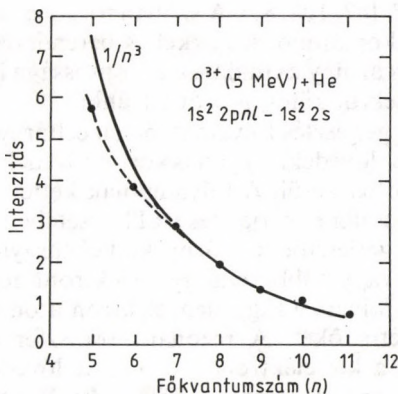
Ezek a vizsgálatok felvilágosítást adnak atomok, illetve ionok Rydberg-állapotairól. Az utóbbi években igen intenzív kutatás bontakozott ki ezen a területen. Mindenekelőtt energia- és intenzitás- (hatáskeresztmetszet-) adatok nyerhetők egy Rydberg-sorozathoz tartozó autoionizációs csúcsokra [30, 40, 86].

A 34. ábra autoionizációs csúcsok sorozatát mutatja, amelyekhez Rydberg-állapotok rendelhetők. A spektrumvonalak energiáit az

$$\varepsilon_{nl} = \Delta E_{2s2p} - \frac{Q^2}{2(n - \mu_l)^2} \quad (14)$$

összefüggés adja tekintet nélkül a term- és spin-pálya felhasadásra. Itt  $Q$  a Rydberg-elektron által észlelt effektív töltés,  $\mu_l$  a pályaimpulzus-nyomatékhoz tartozó ún. kvantumdefektus, amelyik az  $l$  pályamomentummal kapcsolatos és  $\Delta E_{2s2p}$  az illető pályák kö-





35. ábra.  $n=5$ -től 11-ig terjedő kvantumszámú Rydberg-állapotok sorozatához rendelt autoionizációs vonalak intenzitásának változása. A folytonos számított görbe az  $n=8$ -hoz tartozó kísérleti adatra van normálva [91]

zötti energiakülönbség [31]. A (14) egyenlet második tagja tulajdonképpen a megfelelő elektron  $B_n$  kötési energiája. A vonalak távolsága  $n^{-3}$  szabályt követ, ahol  $n$  a Rydberg-elektronok kvantumszáma, amely az autoionizációs vonalakhoz rendelhető. A vonalak intenzitásának változására szintén a  $n^{-3}$  szabály bizonyult érvényesnek (lásd a 35. ábrát). A [30] munkában a Rydberg-vonalak szerkezetét analizálják adott  $n$  érték mellett. Megmutatták, hogy termfelhasadás lép fel a Rydberg-elektronnak a 2p-elektronnal való csatolódása miatt.

Ilyen jellegű vizsgálatokban 8 meV energiájú autoionizációs vonalakat is mértek [40], és a Rydberg-állapotokat  $n \geq 100$  értékig tanulmányozták [8].

### 3.4. Egyidejű transzfer és gerjesztés, korrelálatlan és korrelált kettős elektronbefogás

Nemrégiben számos munkát publikáltak az ún. nem rezonáns és rezonáns transzfer és gerjesztés jelenségéről, továbbá kettős elektronbefogásról a két elektron korreláltsága vagy korrelálatlansága esetén. Ezekben a kutatásokban elsősorban röntgenspektroszkópiai mód-



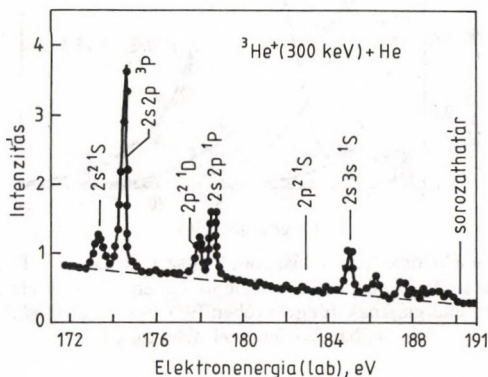
szert alkalmaztak [87, 108, 89]. A szóban forgó jelenségek azonban Auger-spektroszkópiai módszerekkel és berendezésekkel is tanulmányozhatók, és az ügy aktualitása és fontossága indokolja, hogy ezekről a kérdésekről külön is szót ejtsünk.

A transzfer és gerjesztés folyamatában a céltárgyatom egy elektronját befogja a lövedék, ugyanakkor a lövedék egy elektronja gerjesztett állapotba kerül. A folyamatnak kétféle típusa van. Az ún. rezonáns transzfer és gerjesztés (RTE) esetében egy (vagy több) lövedékelektron gerjesztődik az árnyékolt céltárgymag hatására, és a lövedék egy (vagy több céltárgy-) elektront fog be. Az NTE jelenségnél a két folyamat független, elektron-atommag kölcsönhatások hozzák létre őket. A rezonáns transzfer és gerjesztésnél (RTE) azonban a két elektron — a kötött lövedékelektron és a lazán kötött céltárgyelektron — kölcsönhatása túlnyomó. Ilyen kölcsönhatásban a lövedékelektron gerjesztődik és a lövedék befogja a céltárgyelektront. Az eredmény a lövedék kétszeresen gerjesztett állapota. Megjegyezzük itt, hogy az RTE-folyamatot korrelált, míg az NTE-folyamatot nem korrelált folyamatnak tekintjük. Ha a befogott elektron kezdetben szabad, a folyamat neve dielektronos rekombináció. Az utóbbi esetben a folyamat élesen rezonáns természetű, minthogy ez valójában inverz Auger-folyamat. (A becsapódó ion kötött állapotába történő elektronbefogásban felszabadult energia a lövedék egyik elektronját egy kötött állapotról egy másikra gerjeszti.) Ennek megfelelően a rezonanciajelleg a bom-bázóion energiája függvényében jelentkezik. A rezonancia, ha nem is olyan éles formában, az RTE esetében is fellép. Az NTE- és RTE-valószínűségek és függésük a becsapódási energiától természetesen eltérők (lásd pl. a 37. ábrán).

A fenti folyamatokat első ízben röntgenspektroszkópiai módszerekkel vizsgálták, koincidencaelrendezésben, ahol a lövedékből kilépő röntgensugárzás és az általában egy elektront befogó szórt lövedék összetartozását figyelték. A nagy felbontóképességű Auger-elektronspektroszkópia módszereinek felhasználásával információt lehet kapni az NTE- és RTE-hozzájárulásról, meghatározott állapotok esetében koincidenciamérések nélkül is, míg röntgenvizsgálatokban az említett hozzájárulások legfeljebb egyes konfigurációkra határozhatók meg.

A fenti folyamatokat, az Auger-elektronspektroszkópia módszereit alkalmazva, először  $\text{He}^+ + \text{He}$  ütközésekben tanulmányozták, 50—500 keV közötti impakt energiatartományban, igen jó

felbontóképességű (0,2 eV) elektronspektrométerrel fölvelt autoionizációs spektrumban [90]. Mint a 36. ábrán látható, a különböző állapotokhoz tartozó vonalak elkülönülten jelennek meg a spektrumban. A szerzők nem találtak rezonanciaviselkedést a transzfergerjesztési hatáskeresztmetszet esetében az  $1^1\text{S}$ -,  $3^1\text{P}$ - és  $1^1\text{P}$ -állapotokra és a teljes hatáskeresztmetszetre sem, a bombázóion energiájának függvényében. Az  $1^1\text{D}$ -állapot esetén azonban egy meglehetősen széles csúcsot lehet látni 350 keV energia körül, amely az RTE-folyamathoz rendelhető. Mindez kvalitatív egyezésben van az elméleti előrejelzésekkel.

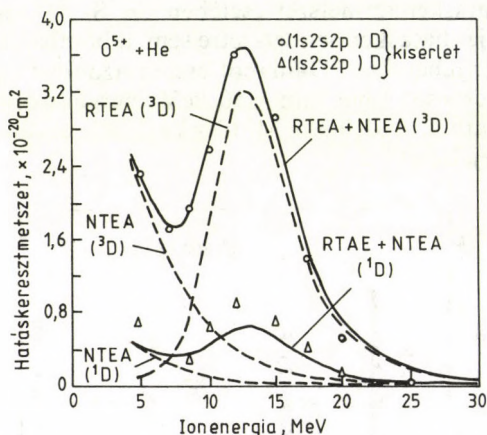


36. ábra. Az autoionizációs elektronok spektruma  $0^\circ$ -nál laborrendszerben [90]

Egy másik kísérlet, amelyikben nagy felbontóképességű  $0^\circ$ -os target-Auger-elektronspektroszkópiát használtak az elektrontranszfer és -gerjesztési folyamatokban részt vevő állapotok identifikálására, a  $\text{O}^{5+} + \text{He}$  ütközési folyamat tanulmányozása az 5–25 MeV energiatartományban. Ebben az esetben Be-szerű gerjesztett közbenső állapotok képződtek, és az Auger-elektronoknak ezen állapotokból történő keletkezéséhez rendelhető hatáskeresztmetszetet határozták meg ( $1s2s2p^2 \ ^3\text{D}$ - és  $1s2s2p^2 \ ^1\text{D}$ -állapotokból az  $1s^22s \ ^2\text{S}$ -ion-alapállapotba történő bomlások). A 37. ábra két széles csúcsa az RTE-folyamat jelenlétét mutatja, a hatáskeresztmetszetnek a bombázóenergia függvényében történő ábrázolásánál. A vonatkozó elméleti számításokkal kielégítő az egyezés, még ha bizonyos multiplikációs faktorokat alkalmaztak is a számított



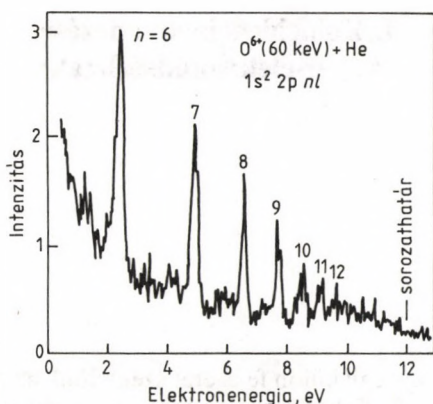
értékekkel történő összehasonlításnál. Az Auger-elektron-emisszióval kísért RTE esetre az RTEA jelölést alkalmazzák, míg NTEA az NTE esetre vonatkozik megfelelően.



37. ábra. Auger-elektronkeltési hatáskeresztmetszet az  $1s2s2p^2 \text{ } ^3\text{D}$  és  $1s2s2p^2 \text{ } ^1\text{D}$ -állapotokból az  $1s^22s \text{ } ^2\text{S}$ -állapotokba történő átmenetekre, a He-célatomba becsapódó  $\text{O}^{5+}$ -ion energiájának függvényében [92]. Az elméleti görbe a [93] munkában közölteknek felel meg

Coster—Kronig-elektronok (Rydberg-állapotokhoz rendelt vonalak sorozatai) jelenléte erősen ionizált, lassan mozgó ütközési rendszerekből kilépő elektronok spektrumában bizonyítja a korrelált kettős elektronbefogási mechanizmus hatását. Ugyanis, ha a két elektron befogása egymást követően megy végbe, úgy ezek ugyanarra vagy közel ugyanarra a héjra fogódnak be. Korrelált kettős elektronbefogás esetében is van valószínűsége azonos vagy közel azonos konfigurációjú állapotok képződésének, de a nem ekvivalens elektronkonfiguráció megfigyelése — egy vagy két elektronnal egy magas Rydberg-állapotban — az elektronkorreláció határozott jele. Ilyen bizonyítékot adott az  $\text{O}^{6+}(60 \text{ keV}) + \text{He}$  és  $\text{C}^{4+}(40 \text{ keV}) + \text{He}$  ütközések esetére a [91] közlemény. Ezt figyelhetjük meg a 38. ábrán. Itt a Coster—Kronig-elektronkeltés teljes hatáskeresztmetszetét is meghatározták, de ezeket az adatokat nehéz összegegyeztetni [94] korábbi adataival.





38. ábra.  $O^{6+}(60 \text{ keV}) + \text{He}$  ütközésben, korrelált kettős elektronbefogás következtében létrejött Coster—Kronig-átmenetekből eredő Rydberg-állapotoknak tulajdonított vonalak sorozata [91]

2. táblázat. Auger-elektronképződési hatáskeresztmetszetek

Lövedék	Energia, keV	Céltárgy	Hatáskeresztmetszet, $\times 10^{-17} \text{ cm}^2$		
			$n$	(törzs) $2pnl^{(1)}$	(törzs) $3lnl^{(2)}$
$C^{4+}$	40	He	4	<2,0	—
$C^{4+}$	40	$H_2$	4	15,0	15,0
$N^{5+}$	50	He	5	8,8	8,8
$N^{5+}$	50	$H_2$	5	32,0	100,0
$O^{6+}$	60	He	6	13,0	22,0
$O^{9+}$	90	He	9	13,0	68,0

<sup>(1)</sup>  $L_1L_{23}$  X típusú Coster—Kronig-átmenetek

<sup>(2)</sup> LMX típusú Auger-átmenetek

Számos további kutatást végeztek a kettős elektronbefogás témakörében elektronspektroszkópai módszerekkel [95—99]. E tanulmányok egyikéből a 2. táblázatban adjuk a két elektronos transzferfolyamatokban fellépő korrelációs effektus hatását bemutató adatokat.

## 4. Koincidenciaelrendezésű Auger-elektronkísérletek

Vitatható, hogy egy külön fejezetet szentelünk az Auger-elektro-noknak az ütközési folyamatból származó ionokkal koincidenciá-ban történő vizsgálatának. Ez kétségkívül egy merőben műszeres megközelítés, és egyes, a következőkben tárgyalandó folyama-tokat korábban már említettünk e tanulmány más helyén, a koinci-denciatechnika mellőzésével is.

Tény azonban, hogy az Auger-jelenségek tanulmányozásában koincidencia-módszert alkalmazva egyre pontosabb információk nyerhetők az érintett folyamatokra. Azt is meg kell jegyezni, hogy az ilyen kísérletek száma nem nagyon nagy, nemcsak azokhoz az Auger-elektronkísérletekhez viszonyítva, amelyekben nem hasz-nálnak koincidencia-módszereket, de az ion-atom ütközésekben keletkező röntgensugarakkal végzett koincidenciamérésekhez ké-pest sem. Jelen fejezetben csak néhány példát fogunk bemutatni, egy teljesebb igényű áttekintés nem fér bele e tanulmány keretébe.

A 2p-befogás és a teljes 2p-vakanciakeltés (azaz, ha a befogás mellett a céltárgy ionizációs mechanizmusát is figyelembe vesszük) hatáskeresztmetszeteinek a viszonyát tárgyalja a [100] munka Mg-céltárgy 30–80 keV-os protonokkal való bombázása esetén, koin-cidenciamérések alapján. Az Auger-elektronokkal koincidenciá-ban detektálva a semlegesítődött lövedéket ( $H^0$ ) csak azokat a vakanciaképzési folyamatokat számlálták, amelyek a céltárgyból történő elektronbefogással jöttek létre. Meglehetősen magas befo-gási arányt kaptak, amely 50–35% között változott a tekintett ütközésienergia-tartományban.

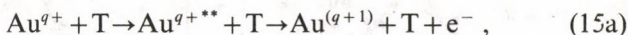
Igen alacsony energiájú autoionizációs elektronok mérését a kinetikus eltolási hatás felhasználásával már érintettük a 3.3. alfeje-zetben és megmutattuk alkalmazását a kettős elektronbefogás ta-

nulmányozására a 3.4. alfejezetben. Láttuk azt is, hogy az egyidejű elektrontranszfer és ionizációs folyamatokra, valamint a kettős elektronbefogásra koincidenciamérések nélkül is nyerhetünk információkat igen jó felbontású elektronspektrométerekkel.

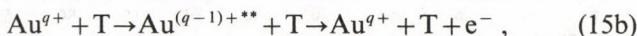
Az  $Au^{q+}$ -lövedékek esetére, ha a  $q$  5-től 19-ig változik, nagyon kevés ismerettel rendelkezünk az iontörzs szerkezetére. Az autoionizációs vonalak identifikálására koincidenciatechnikát alkalmaztak [101, 102]. A kérdés az, hogyan tegyünk különbséget a különböző gerjesztési mechanizmusok között koincidencia-módszerrel.

A legegyszerűbb folyamatok, amelyek kettősen gerjesztett állapotokra vezetnek, Au-lövedékionok esetén a következők:

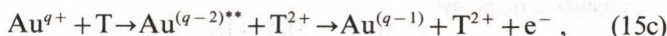
— kettős törzsgerjesztés:



— egyszeres befogás gerjesztett állapotba + törzsgerjesztés (TE):



— kettős elektronbefogás gerjesztett állapotokba:



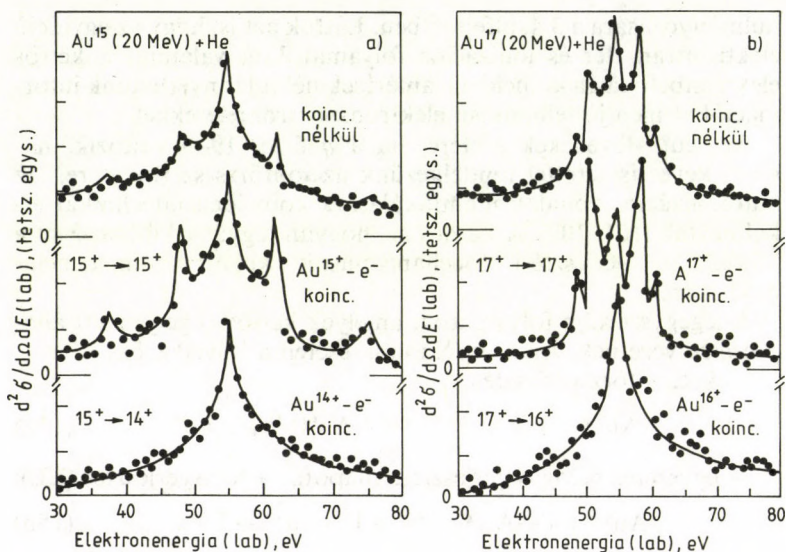
ahol  $T$  a céltárgyatomot jelzi (jelen esetben ezek a következők voltak:  $H_2$ , He, Ar).

A 39. ábra alapján, felhasználva (15b)-t, az látható, hogy a TE-mechanizmus felelős az autoionizációs vonalakért, minthogy ezek akkor jelennek meg a spektrumban, ha az elektronokat az ütközési töltésállapottal azonos töltésállapotú Au-ionokkal mérjük koincidenciában. Meghatározták a megfigyelt autoionizációs vonalak energiáját és képződési keresztmetszetét a (15b) TE-folyamat teljes keresztmetszetével együtt. Az utóbbit alacsonynak találták, az egy elektron befogására vonatkozó hasonló adathoz képest [103].

Más koincidenciamérésekben [104, 105] különböző hozamok ütközési paramétertől való függését határozták meg.

Mint jól ismert, a  $b$  ütközési paraméter az a távolság, amelynél a bombázórészecske elhaladna, ha nem lépne fel a kölcsönhatás a lövedék és céltárgy között (lásd 40. ábra). Ugyanakkor egyértelmű a kapcsolat az ütközési paraméter és a laboratóriumi eltérítési szög ( $\theta$ ) között az ütközési folyamat során. Így ha az Auger-elektronok

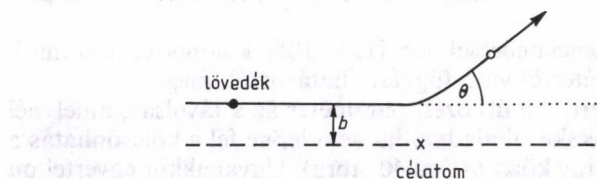




39. ábra. Kettős differenciális hatáskeresztmetszet mint az emittált elektronok energiájának a függvénye:

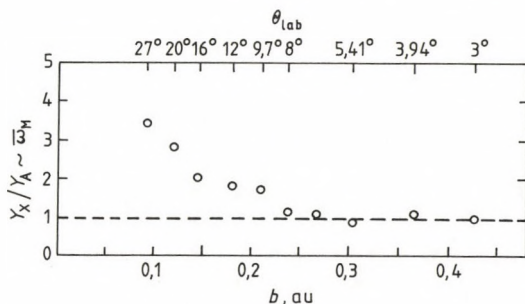
- a)  $\text{Au}^{15+}$  (20 MeV) + He [101],  
 b)  $\text{Au}^{17+}$  (20 MeV) + He [102]

(vagy hasonló módon a röntgensugarak) spektrumát az eltérített lövedékionokkal koincidenciában mérjük, az eltérítési szög függvényében, információt kapunk arról, hogy az érintett folyamat milyen távol zajlik le az ütközési centrumtól, a klasszikus szemlélet szerint. A [104] munkában a röntgensugarak és az Auger-hozam mérésére került sor  $\text{Xe}^{3+}$  (1,05 MeV) + Xe ütközésben, az ütközé-



40. ábra. Az impakt paramétert ( $b$ ) és az eltérítési szöget ( $\theta$ ) bemutató vázlat ion-atom ütközések esetére

si paraméter függvényében. Így adódott az átlagos fluoreszcenciahozam függése az ütközési paramétertől a Xe M héjára, amit a 41. ábrán mutatunk be. Látható, hogy az ütközési centrumhoz közeledve az Auger-elektronemisszió valószínűsége csökken. Ez a külső héj ionizációjának növekedését tükrözi, ha a lövedék közelebb halad el a céltárgy mellett.



41. ábra. Az átlagos Xe M-fluoreszcenciahozam mint az impakt paraméter függvénye, az Auger- és a röntgenspektrumot az eltérített lövedékekkel, különböző eltérítési szögeknél, koincidenciában mérve [104]

3. táblázat. Ar L-héj vakanciaképződési viszonya  $3\text{He}^{2+}$  - és  $\text{H}^+$ -bombázóion esetén, az ütközési paraméter függvényében (33 keV/u) [105]

Ütközési paraméter, au	Vakanciakeltési viszony
0,499	$1,67 \pm 1,0$
0,341	$2,09 \pm 0,7$
0,266	$1,81 \pm 0,5$
0,221	$1,96 \pm 0,4$

Az elektronhozamok ütközési paramétertől való függését  $\text{H}^+(30, 100, 350 \text{ keV})$ ,  $^3\text{He}^{2+}(100 \text{ keV}) + \text{Ar}$  ütközés esetében mérték a [105] szerzői, elvileg hasonló koincidenciaelrendezésben, mint az előbbi munkában [104]. A 3. táblázat a vakanciakeltés arányát adja Ar L-héj  $^3\text{He}^{2+}$  és  $\text{H}^+$  által történő ionizációjánál, 33 keV ütközési energiánál.

Látható, hogy a várákozásnak megfelelően a vakanciaképződési hozam minden tanulmányozott ütközési paramétere magasabb  ${}^3\text{He}^{2+}$  esetén, mint  $\text{H}^+$  bombázóionra.

Befejezésül megjegyezzük, hogy a nehézionos Auger-spektroszkópia területén a kutatás napjainkban igen intenzíven folyik, és a jelenségre vonatkozó tudásunk rendkívül gyorsan bővül.



## 5. Irodalomjegyzék

1. P. AUGER: *Comp. Rend.* **177** (1923) 169.
2. P. AUGER: *J. Phys. Radium* **6** (1925) 205.
3. W. BAMBYNEK—B. CRASEMANN—R. W. FINK—H. V. FREUND—H. MARK—C. D. SWIFT—R. E. PRICE—P. V. RAO: *Rev. Mod. Phys.* **44** (1972) 416.
4. V. P. RAO: in *Atomic Inner-Shell Processes*. Vol. 2. Ed.: B. CRASEMANN. Academic Press, New York, 1975, p. 1.
5. D. BURCH—N. STOLTERFOHT—D. SCHNEIDER—H. WIEMAN—J. S. RISLEY: *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974) 1151.
6. N. STOLTERFOHT—F. J. DE HEER—J. VAN ECK: *Phys. Rev. Lett.* **30** (1973) 1159.
7. I. BERGSTRÖM—C. NORDLING—A. H. SNELL—R. WILSON—B. G. PETTERSSON: Some "Internal" Effect in Nuclear Decay, Chap. 25. in *Alpha-Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*. Vol. 2. Ed.: K. SIEGBAHN. North-Holland, Amsterdam, 1968, p. 1523.
8. D. SCHNEIDER—N. STOLTERFOHT—G. SCHIWETZ—T. SCHNEIDER—W. ZEITZ—R. BRUCH—K. T. CHUNG: *Nucl. Instr. Meth.* **24/25** (1987) 173.
9. D. CHATTARJI: *The Theory of Auger Transitions*. Academic Press, London, 1976.
10. W. MEHLHORN: *Electron Spectroscopy of Auger States: Experiment and Theory*. The Institute of Physics Aarhus, Aarhus.
11. N. STOLTERFOHT—P. D. MILLER—H. F. KRAUSE—Y. YAMAZAKI—J. K. SWENSON—R. BRUCH—P. F. DITTNER—P. L. PEP MILLER—S. DATZ: *Nucl. Instr. Meth. B* **24/25** (1987) 168.
12. M. E. RUDD: *Phys. Rev. Lett.* **13** (1964) 503.
13. M. E. RUDD: *Phys. Rev. Lett.* **15** (1965) 580.
14. M. E. RUDD—T. JR. JORGENSEN—D. J. VOLZ: *Phys. Rev. Lett.* **16** (1966) 929.
15. M. E. RUDD—T. JR. JORGENSEN—D. J. VOLZ: *Phys. Rev.* **151** (1966) 28.
16. A. K. EDWARDS—M. E. RUDD: *Phys. Rev.* **170** (1968) 140.
17. Q. C. KESSEL—M. P. McCAUGHEY—E. EVERHARDT: *Phys. Rev. Lett.* **16** (1966) 1189.
18. Q. C. KESSEL—M. P. McCAUGHEY—E. EVERHARDT: *Phys. Rev.* **153** (1967) 57.
19. M. P. McCAUGHEY—E. J. KNYSTAUTAS—H. C. HAYDEN—E. EVERHARDT: *Phys. Rev. Lett.* **21** (1968) 65.
20. M. E. RUDD—J. H. MACEK: *Case Studies in Atom. Phys.* **3** (1974) 36.
21. M. E. RUDD: *Rad. Res.* **64** (1975) 153.

22. P. RICHARD: in Atomic Inner-Shell Processes. Vol. 1. Ed. B. CRASEMANN. Academic Press, New York, 1975, p. 74.
23. C. F. MOORE: in Proc. 9th ICPEAC, Seattle, 1975. Eds: J. S. RISLEY—R. GEBALLE. Univ. of Washington Press, Seattle, 1975.
24. N. STOLTERFOHT: in Structure and Collisions of Ions and Atoms. Ed. I. A. SELLIN. Springer-Verlag, Berlin, 1978, p. 155.
25. D. L. MATTHEWS: Ion-induced Auger Electron Spectroscopy. Chap. 9. in Atomic Physics — Accelerators. Ed.: P. RICHARD. Academic Press, New York, 1980, p. 443.
26. D. BERÉNYI: Adv. Electronics and El. Phys. **56** (1981) 411.
27. M. E. RUDD: in High Energy Ion-Atom Collisions. Eds: D. BERÉNYI—G. HOCK. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982, p. 13.
28. D. BERÉNYI: Investigations in Atomic Physics by Heavy Ion Projectiles. in Proc. International School-Seminars on Heavy Ion Physics, Alushta, 1983. JINR, Dubna, 1982, p. 489.
29. D. BERÉNYI: in X84-Int. Conf. X-ray and Inner-Shell Processes in Atoms, Molecules and Solids, 1984. Eds: A. MEISEL—J. FINSTER. Karl-Marx-Universität, Leipzig, 1984, p. 207.
30. N. STOLTERFOHT—C. C. HAVENER—R. A. PHANEUF—J. K. SWENSON—S. M. SHAFROTH—F. W. MEYER: Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 74.
31. N. STOLTERFOHT: Phys. Rev. **146** (1987) 317.
32. A. P. SHERGIN: in Program of 10th ISIAC, Bad Soden, 1987.
33. F. W. SARIS—W. F. VAN DER WEG—H. TAMARA—R. LAUBERT: Phys. Rev. Lett. **28** (1972) 717.
34. D. BERÉNYI: Adv. Electronics and El. Phys. **42** (1976) 55.
35. N. STOLTERFOHT: in Fundamental Processes in Energetic Atomic Collisions. Eds: H. O. LUTZ—J. S. BRIGGS—H. KLEINPOPPEN. Plenum Press, New York, 1983, p. 295.
36. D. BERÉNYI: Vacuum **37** (1987) 53.
37. N. STOLTERFOHT: IEEE Trans. Nucl. Sci. **CH1175-9** (1976) 311.
38. M. O. KRAUSE—J. H. OLIVER: J. Phys. Chem. Ref. Data **8** (1979) 329.
39. N. STOLTERFOHT—A. ITOH—D. SCHNEIDER—G. SCHIWETZ—H. PLATTEN—G. NOLTE—R. GLODDE—U. STETTNER—W. ZEITZ—T. ZOUROS: in X84-Int. Conf. X-Ray and Inner-Shell Processes in Atoms, Molecules and Solids. Eds: A. MEISEL—J. FINSTER. Karl-Marx-Universität, Leipzig, 1984, p. 193.
40. H. ATAN—W. STECKELMACHER—M. W. LUCAS: in Proc. 3rd. Workshop on High-Energy Ion-Atom Collisions. Eds: D. BERÉNYI—G. HOCK. Springer-Verlag, Berlin, 1987.
41. N. STOLTERFOHT—D. SCHNEIDER—D. BRUCH—B. AAGAART—E. BØVING—B. FASTRUP: Phys. Rev. A **12** (1975) 1313.
42. I. TÖRÖK—D. VARGA: ATOMKI, Debrecen, magánközlés, 1987.
43. D. SCHNEIDER: Dissertation, Free University, Berlin, 1975.
44. I. KÁDÁR—S. RÍCZ—A. SHCHEGOLEV—D. VARGA—J. VÉGH—D. BERÉNYI—G. HOCK—B. SULIK: Phys. Lett. **115** (1986) 439.
45. D. SCHNEIDER—N. STOLTERFOHT—A. ITOH—T. SCHNEIDER—G. SCHIWETZ—W. ZEITZ—T. ZOUROS: in Electronic and Atomic Collisions. Eds: D. C. LORENTS—W. E. MEYERHOF—J. R. PETERSON. Elsevier Sci. Publ., New York, 1986, p. 671.
46. M. PROST: Doctoral Dissertation, Free University, Berlin, 1980.



47. S. RICZ—I. KÁDÁR—B. SULIK—D. VARGA—J. VÉGH—D. BERÉNYI: magánköz-  
lés, 1987.
48. D. L. MATTHEWS—B. M. JOHNSON—J. J. MACKEY—L. E. SMITH—W. HODGE  
—C. F. MOORE: *Phys. Rev. A* **10** (1974) 1177.
49. D. RIDDER—J. DIERINGER—N. STOLTERFOHT: in *Proc. 9th ICPEAC, Abstracts of  
Papers*. Eds: J. S. RISLEY—R. GEBALLE. Univ. of Washington Press, Seattle,  
1975, p. 419.
50. G. BASBAS—W. BRANDT—R. LAUBERT: *Phys. Rev. A* **7** (1973) 983.
51. N. KOBAYASHI—N. MAEDA—H. NORI—M. SAKISAKA: *J. Phys. Soc. Jap.* **40**  
(1976) 1421.
52. D. BURCH: in *Proc. Int. Conf. Inner-Shell Ionization Phenom.* Eds: R. W.  
FINK—S. T. MANSON—J. M. PALMS—P. V. RAO. US Atomic Energy Commis-  
sion Oak Ridge, Tenn., 1973, p. 121.
53. I. KÁDÁR—S. RICZ—V. A. SHCHEGOLEV—B. SULIK—D. VARGA—J. VÉGH—D.  
BERÉNYI—G. HOCK: *J. Phys. B* **18** (1985) 275.
54. R. MANN—H. F. BEYER—F. FOLKMANN: *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 646.
55. R. MANN—F. FOLKMANN—M. F. BEYER: *J. Phys. B* **14** (1981) 1161.
56. L. VÉGH: *Phys. Rev. A* **30** (1984) 2127.
57. B. SULIK—G. HOCK—D. BERÉNYI: *J. Phys. B* **17** (1984) 3239.
58. B. SULIK—I. KÁDÁR—S. RICZ—D. VARGA—J. VÉGH—G. HOCK—D. BERÉNYI:  
*Nucl. Instr. Meth.* **B28** (1987) 509.
59. B. SULIK—G. HOCK: in *Proc. 2nd Workshop on High-Energy Ion-Atom Colli-  
sions, Debrecen, 1984*. Eds: D. BERÉNYI—G. HOCK. Akadémiai Kiadó, Buda-  
pest, 1985, p. 183.
60. R. L. BECKER—A. L. FORD—J. F. READING: *J. Phys. B* **13** (1980) 4095.
61. J. H. MCGUIRE—P. RICHARD: *Phys. Rev. A* **8** (1973) 1374.
62. C. W. WOODS—R. L. KAUFFMAN—K. A. JAMISON—N. STOLTERFOHT—P. RI-  
CHARD: *Phys. Rev. A* **12** (1975) 1393.
63. I. KÁDÁR—S. RICZ—D. VARGA—B. SULIK—J. VÉGH—D. BERÉNYI: *J. de Phys.* **48**  
(1987) C9—285.
64. I. KÁDÁR—S. RICZ—B. SULIK—D. VARGA—J. VÉGH—D. BERÉNYI: in *Proc. 3rd  
Int. Workshop on High-Energy Ion-Atom Collisions*. Eds: D. BERÉNYI—G.  
HOCK. Springer-Verlag, Berlin, 1987.
65. W. MEHLHORN: in *X-Ray and Atomic Shell Physics*. Ed.: B. CRASEMANN. AIP  
Conf. Proc., New York, 1982, p. 55.
66. W. MEHLHORN: in *High-Energy Ion-Atom Collisions*. Eds.: D. BERÉNYI—G.  
HOCK. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982, p. 83.
67. N. M. KABACHNIK: in *Proc. XV ICPEAC, Brighton, 1987*. Eds: H. B. GILBODY  
et al. p. 221.
68. N. STOLTERFOHT—D. SCHNEIDER—R. MANN—F. FOLKMANN: *J. Phys. B* **10**  
(1977) L281.
69. S. RICZ—I. KÁDÁR—D. VARGA—J. VÉGH—T. BORBÉLY—V. A. SHCHEGO-  
LEV—D. BERÉNYI—G. HOCK—B. SULIK: in *High-Energy Ion-Atom Collisions*.  
Eds: D. BERÉNYI—G. HOCK. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1985, p. 171.
70. S. RICZ—I. KÁDÁR—V. A. SHCHEGOLEV—D. VARGA—J. VÉGH—D. BERÉ-  
NYI—G. HOCK—B. SULIK: *J. Phys. B* **19** (1986) L411.
71. S. RICZ—J. VÉGH—I. KÁDÁR—B. SULIK—D. VARGA—D. BERÉNYI: in *Proc. 3rd  
Workshop on High-Energy Ion-Atom Collision, Debrecen, 1987*. Eds: D.  
BERÉNYI—G. HOCK. Springer-Verlag, Berlin, 1987, p. 197.



72. S. RICZ—G. HOCK—I. KÁDÁR—B. SULIK—J. VÉGH—D. BERÉNYI: Abstracts, XV ICPEAC, Brighton, 1987. ICPEAC, Brighton, 1987, p. 494.
73. P. RICHARD: in *Electronic and Atomic Collisions*. Eds: N. ODA—K. TAKAYAMAGI. North-Holland, Amsterdam, 1980, p. 125.
74. C. W. WOODS—R. L. KAUFFMAN—K. A. JAMISON—N. STOLTERFOHT—P. RICHARD: *Phys. Rev. A* **13** (1976) 1358.
75. A. ITOH—N. STOLTERFOHT: *Nucl. Instr. Meth. B* **10/11** (1985) 97.
76. R. MANN—F. FOLKMANN—R. S. PETERSON—GY. SZABÓ—K. O. GROENEVELD: *J. Phys. B* **11** (1978) 3045.
77. A. ITOH—T. SCHNEIDER—G. SCHIWIEZ—Z. DOLLER—H. PLATTEN—G. NOLTE—D. SCHNEIDER—N. STOLTERFOHT: *J. Phys. B* **16** (1983) 3965.
78. P. BISGÅRD—P. DAHL—B. FASTRUP—W. MEHLHORN: *J. Phys. B* **14** (1981) 2023.
79. I. A. SELLIN: in *Structure and Collision of Ions and Atoms*. Ed.: I. A. SELLIN. Springer-Verlag, Berlin, 1978, p. 273.
80. T. R. DILLINGHAM—J. NEWCOMB—J. HALL—P. L. PEP MILLER—P. RICHARD: *Phys. Rev. A* **29** (1984) 3029.
81. A. ITOH—D. SCHNEIDER—T. SCHNEIDER—T. J. M. ZOUROS—G. NOLTE—G. SCHIWIEZ—W. ZEITZ—N. STOLTERFOHT: *Phys. Rev. A* **131** (1985) 684.
82. M. W. LUCAS—HARRISON: *J. Phys. B* **5** (1972) L20.
83. M. SUTER—C. R. VANE—S. B. ELSTON—G. D. ALTON—P. M. GRIFFIN—R. S. THOE—L. WILLIAMS—I. A. SELLIN—R. LAUBERT: *Z. Physik A* **289** (1984) 433.
84. D. BERÉNYI: in *Atomic and Nuclear Interactions. Part 1*. Eds: G. SEMENESCU—L. A. DOROBANTU—N. V. ZAMFIR. Central Inst. of Phys., Bucharest, 1986, p. 161.
85. Á. KÖVÉR—D. VARGA—GY. SZABÓ—D. BERÉNYI—I. KÁDÁR—S. RICZ—J. VÉGH—G. HOCK: *J. Phys. B* **16** (1983) 1017.
86. D. SCHNEIDER—M. PROST—B. DUBOIS—N. STOLTERFOHT: *Phys. Rev. A* **35** (1987) 598.
87. J. A. TANIS—E. M. BERNSTEIN—W. G. GRAHAM—M. CLARK—S. M. SHAFROTH—B. M. JOHNSON—K. W. JONES—M. MERON: *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 1325.
88. P. L. PEP MILLER—P. RICHARD—J. NEWCOMB—J. HALL—T. R. DILLINGHAM: *Phys. Rev. A* **31** (1985) 734.
89. J. A. TANIS: in *Proc. 3rd Workshop on High-Energy Ion-Atom Collisions, Debrecen, 1987*. Eds: D. BERÉNYI—G. HOCK. Springer-Verlag, Berlin, 1987.
90. A. ITOH—T. J. M. ZOUROS—D. SCHNEIDER—Z. W. STETTNER—N. STOLTERFOHT: *J. Phys. B* **18** (1985) 4581.
91. N. STOLTERFOHT—P. D. MILLER—H. F. KRAUSE—Y. YAMAZAKI—P. F. DITTNER—P. L. PEP MILLER—I. A. SELLIN—S. DATZ: in *Joint US-Mexico Symp. on Two Electron Processes, Cocoyoc, 1986*.
92. J. K. SWENSON—Y. YAMAZAKI—P. D. MILLER—H. F. KRAUSE—P. F. DITTNER—P. L. PEP MILLER—S. DATZ—N. STOLTERFOHT: *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 3042.
93. D. BRANDT: *Phys. Rev. A* **27** (1983) 1314.
94. D. H. CRANDALL—R. E. OLSON—E. J. SHIPSEY—J. C. BROWNE: *Phys. Rev. Lett.* **36** (1976) 858.
95. A. BORDENAVE-MONTESQUIEU—A. GLEIZER—P. BENOIT-CATTIN: *Phys. Rev. A* **25** (1982) 245.
96. A. BORDENAVE-MONTESQUIEU—P. BENOIT-CATTIN—A. GLEIZES—A. I. MARRAKCHI—S. DOUSSON—D. HITZ: *J. Phys. B* **17** (1984) L127.

97. A. BORDENAVE-MONTESQUIEU—P. BENOIT-CATTIN—A. GLEIZES—I. A. MARRAKCHI—S. DOUSSON—D. HITZ: *J. Phys. B* **17** (1984) L223.
98. A. BORDENAVE-MONTESQUIEU—P. BENOIT-CATTIN—A. GLEIZES—S. DOUSSON—D. HITZ: *J. Phys. B* **18** (1985) L195.
99. F. W. MEYER—C. C. HAVENER—R. A. PHANEUF—J. K. SWENSON—S. M. SHAFROTH—N. STOLTERFOHT: *Nucl. Instr. Meth. B* **24/25** (1987) 136.
100. R. D. DuBois—J. P. GIESE—C. L. COCKE: *Phys. Rev. A* **29** (1984) 1079.
101. L. H. ANDERSEN—M. FROST—P. HVELPLUND—H. KNUDSEN—S. DATZ: *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 518.
102. L. H. ANDERSEN—M. FROST—P. HVELPLUND—H. KNUDSEN: *J. Phys. B* **17** (1984) 4701.
103. H. DAMGAARD—H. K. HAUGEN—P. HVELPLUND—H. KNUDSEN: *Phys. Rev. A* **27** (1983) 112.
104. R. SHANKER—R. HIPPLER—U. WILLE—H. O. LUTZ: *J. Phys. B* **15** (1982) 2041.
105. G. SCHWIETZ—U. STETTNER—T. J. M. ZOUROS—N. STOLTERFOHT: *Phys. Rev. A* **35** (1987) 598.
106. S. RICZ—I. KÁDÁR—D. VARGA—J. VÉGH—T. BORBÉLY—V. A. SHCHEGOLEV—D. BERÉNYI—G. HOCK—B. SULIK: in *X-84 Abstracts*. Karl-Marx-Universität, Leipzig, 1984, p. 376.
107. M. BREINIG—S. B. ELSTON—S. HULDT—L. LILJEBY—C. R. VANE—S. D. BERRY—G. A. GLASS—M. SCHAUER—I. A. SELLIN—G. D. ALTON—S. DATZ—S. OVERBURY—R. LAUBERT—M. SUTER: *Phys. Rev. A* **25** (1982) 3015.
108. N. STOLTERFOHT: in *Atomic and Nuclear Interactions. Part 1*. Eds: G. SEMENESCU—L. A. DOROBANTU—N. V. ZAMFIR. Central Inst. of Phys., Bucharest, 1986, p. 85.





# **Töltött részecskével indukált röntgenemisszió (PIXE)**

**Alapelvek, műszerezettség,  
alkalmazások\***

**Borbélyné Kiss Ildikó, Koltay Ede, Szabó Gyula**

\* Ez a tanulmány Koltay Ede „Proton Induced X-Ray Emission: Basic Principles, Instrumentation and Interdisciplinary Applications” című, a NATO-ASI Series B 187 kötetének 301—334. oldalain 1988-ban megjelent munkájának átdolgozott, magyar nyelvű változata. Köszönetet mondunk a Plenum Press, New York kiadónak azért, hogy a jelen tanulmány megjelentetéséhez hozzájárult.

# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés</b>	<b>67</b>
<b>2. Fizikai alapok</b>	<b>70</b>
<b>3. Mérőrendszer</b>	<b>76</b>
3.1. Belsőnyalábos PIXE-kamra	78
3.2. Kihozottnyalábos PIXE-kamra	80
3.3. PIXE mikroszkop-berendezések	82
<b>4. Kalibráció és kiértékelés</b>	<b>87</b>
4.1. Vékony minták	88
4.2. Vastag minták	89
4.3. Spektrumanalízis	93
4.4. A PIXE analitika teljesítőképessége	94
<b>5. Alkalmazások</b>	<b>98</b>
5.1. Légköri aeroszolok, környezeti minták	98
5.2. Orvosbiológiai alkalmazások	102
5.3. További alkalmazások	108
<b>6. Összefoglalás</b>	<b>109</b>
<b>7. Irodalomjegyzék</b>	<b>110</b>

## 1. Bevezetés

Nagy energiájú töltött részecske és atom ütközése során végbe-menő folyamatok egyike a röntgenemisszió, amely a töltött részecskék fékeződésének és más jelenségeknek a következtében fellépő folytonos röntgensugárzásból és a belsőhéj-ionizációt követő rekombinációban keletkező karakterisztikus röntgensugárzásból tevődik össze.

A folyamat vizsgálata az alap kutatások területén egy sor érdekes kérdést vet fel. Ezen kutatások részeként elméleti modelleket készítenek, és az azok alapján számolt adatokat kísérleti ionizációs és röntgenemissziós hatáskeresztmetszet-adatokkal összehasonlítva az elméleti modellek jóságát ellenőrzik. A kutatások egy másik széles területe a többszörös ionizációs folyamatok vizsgálata, amely az ütközési folyamat mechanizmusára és egyes esetekben a karakterisztikus röntgenspektrumban megjelenő vonalak helyzetének, szélességének és szerkezetének nagy pontosságú mérése alapján az atom kémiai kötési állapotának meghatározására ad lehetőséget. A karakterisztikus röntgensugarak szögeloszlásának ismerete szintén az ion-atom ütközési folyamat mechanizmusába nyújt betekintést. A folytonos röntgensugárzást, amely a karakterisztikus röntgenvonalak háttereként jelenik meg a röntgenspektrumban, szintén növekvő érdeklődéssel tanulmányozzák.

A bombázórészecske által ionizált atom rendszáma és az emittált karakterisztikus röntgensugárzás energiája közötti, valamint a kérdéses elem koncentrációja és a röntgensugárzás intenzitása közötti egyértelmű összefüggés teszi a töltött részecskével indukált röntgenemissziót jól alkalmazható műszeres analitikai módszerré.

A tudomány és a technológia napjainkban olyan szintre jutott, hogy a problémák megoldása sok esetben csak a vizsgált anyagban



(rendszerben) jelenlevő fő- és nyomelem komponensek koncentrációinak pontos ismerete mellett várható. Így egyre inkább szükség van olyan elemanalitikai módszerek fejlesztésére, amelyek a következő tulajdonságokkal rendelkeznek:

- a lehető legszélesebb rendszám tartományban való alkalmazhatóság,
- a mintát alkotó elemi összetevők mennyiségének abszolút módon történő meghatározhatósága,
- egyszerű mintaelőkészítési módszerek,
- nagy érzékenység, amely kis térfogatú mintában is lehetővé teszi a nyomelemek meghatározását,
- gyorsaság a mintaelőkészítésben és a mérésben,
- egy- és/vagy kétdimenziós letapogatással hosszirányú és/vagy keresztirányú elemkoncentráció-eloszlás meghatározásának lehetősége mikroszkopikus felületekről,
- elemösszetevők mélységi eloszlási görbéinek meghatározhatósága,
- a mérések és a kiértékelések könnyű automatizálhatósága, megfelelő pontossági és megbízhatósági szinten.

Az a gyorsan fejlődő analitikai módszer, amelynek a töltött részecskével indukált röntgenemisszió az alapja és amelyet angol nevének (Particle Induced X-Ray Emission) rövidítése alapján a továbbiakban PIXE-módszernek nevezünk, bizonyos határokon belül a fenti összes követelménynek eleget tesz.

A következőkben röviden áttekintjük a PIXE-módszer fizikai hátterét, az alapvető folyamatokat. A tárgyalást az egyszerűség kedvéért a protonbombázás esetére korlátozzuk, de megjegyezzük, hogy speciális esetekben más bombázórészecskék is szóba jöhetnek. Bemutatjuk a PIXE-mérésekhez szükséges berendezéseket, a mikronyalábos analízishez használatos ionoptikai berendezéssel együtt. Tárgyaljuk a relatív és abszolút koncentrációmeghatározáshoz szükséges kalibrációs módszereket, említést téve a mélységi eloszlás mérések kiértékelési módszeréről is. Ismertetjük a PIXE-módszer analitikai paramétereit.

A módszer folyamatosan bővülő felhasználását illusztráljuk az irodalom alapján készült, a különböző tudományágakban kialakult fő alkalmazási területeket tartalmazó felsorolással, említést téve a módszer adott alkalmazások szempontjából fontos sajátosságaira.

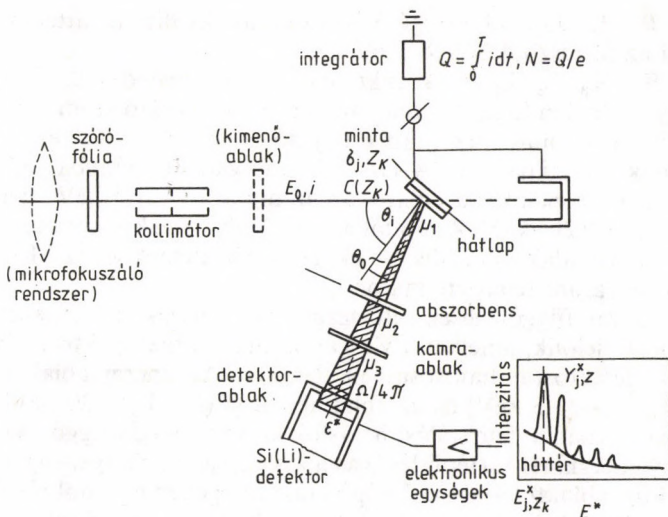
Tekintettel a módszer intenzív fejlődésére és egyre szélesebb körű alkalmazására, hivatkozásként egyedi alkalmazásokat tárgyaló munkák mellett főleg olyan összefoglaló jellegű cikkeket és konferencia összefoglalókat említünk, amelyek részletes tanulmányozásra érdemesek.

## 2. Fizikai alapok

A PIXE fizikai alapjait összegző és az alapvető folyamatokat tárgyaló legfontosabb cikkeket F. Folkmann [1], illetve S. A. E. Johansson és T. B. Johansson [2] írták. Napjaink cikkei leggyakrabban fontos részproblémákat tárgyalnak.

Az 1. ábrán egy PIXE kísérleti elrendezés vázlatos rajza látható, amely az alapvető fizikai paramétereknek a cikk további részében alkalmazott jelölését is tartalmazza. Mint ahogy azt az ábra mutatja, a PIXE-eljárás a következő lépésekből épül fel: az  $E_0$  energiájú részecskenyaláb, amelyet egy szórófolia tesz diffúzzá és egy kollimátorrendszer alakít a megfelelő méretre (vagy egy elektronoptikai rendszer fókuszál néhány  $\mu\text{m}$  átmérőjűre), a minta felületének normálisához képest  $\theta_i$  beesési szögben bombázza a mintát (néhány esetben a nyaláb egy vékony ablakon a vákuumrendszerből kilépve éri el azt). A minta (más szóhasználatmal target vagy céltárgy)  $Z_k$  rendszámú ( $k=1, \dots, n$ ) és  $C(Z_k)$  relatív súlykoncentrációjú elemi összetevőket tartalmaz. A céltárgyáram időintegrálját egy áramintegrátor méri, és az így kapott töltésmennyiséget a bombázórészecskék töltésével elosztva kapjuk meg a mintát  $T$  idő alatt ért bombázórészecskék számát. A kamra szerkezeti elemei által emittált szekunder elektronok zavaró hatásának elkerülésére nagy gondot kell fordítani, hogy így lehetővé váljon a bombázónyaláb intenzitásának pontos mérése. A minta azon differenciális rétegéből, ameddig a bombázórészecske  $E$  energiára lassult,  $\sigma_{i,z_k}(E)$  hatáskeresztmetszettel és  $E_{i,z_k}^x$  energiával kibocsátott karakterisztikus röntgensugarakat  $\theta_0$  szögben elhelyezett,  $\Omega/4\pi$  térszögű Si(Li)-detektorral detektáljuk. A röntgensugárzás intenzitásának csökkenését, amely a mintarétegben bekövetkező önabszorpció, a minta és a detektor között elhelyezett, az adott mérési





1. ábra. A PIXE kísérleti elrendezésének sematikus rajza, az alapvető fizikai paraméterek szövegben alkalmazott jelöléseivel. A szaggatott vonal esetleges elemeket jelöl

feladattól függően választott abszorbensben fellépő abszorpció, valamint (ha a detektor a vákuumrendszeren kívül van) a vákuumkamra ablakának és a külső levegőrétegnek röntgenelnyelő hatására jön létre, a következő, később részletezett kifejezésekkel vehetjük figyelembe:  $\exp(-\mu_1 x_1)$ ,  $\exp(-\mu_2 x_2)$ ,  $\exp(-\mu_3 x_3)$ . A detektor  $\epsilon^*$  hatásfoka tartalmazza a detektorra vonatkozó abszorpciós hatásokat is. A detektor jeleit egy szokásos elektronikus egység dolgozza fel, a röntgenspektrum egy sokcsatornás analizátorban jelenik meg. Az  $Y_{i, Z_k}$  intenzitású röntgenvonalak folytonos háttéren ülnek. A vizsgált minta elemeinek a röntgenvonalak energiája szerinti, valamint az elemek koncentrációinak a vonalak intenzitása alapján történő meghatározása a későbbiekben tárgyalt speciális spektrumfeldolgozó és kiértékelő programrendszerrel végezhető el.

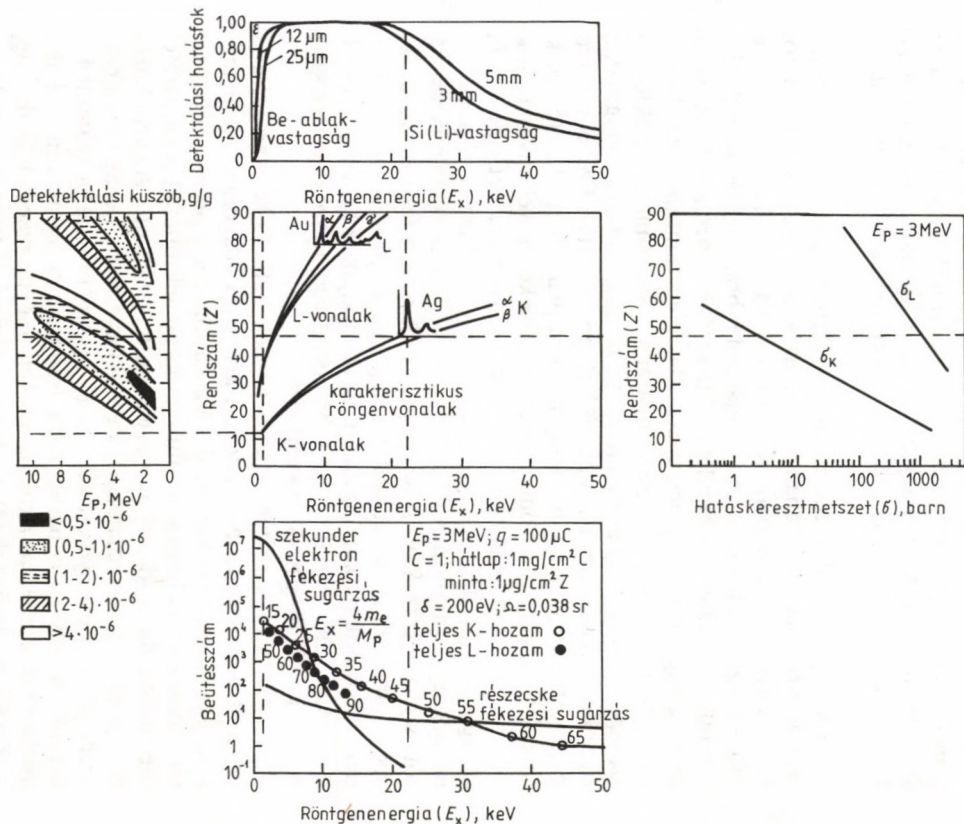
Az egyik legfontosabb analitikai jellemző, a kimutatható legkisebb koncentráció, a háttér és a vonal intenzitásarányából számolható. Adott elemi összetevőkre a fizikai paraméterek (hatáskeresztmetszet, háttér stb.) figyelembevételével a PIXE-mérés optimális feltételei meghatározhatók.

A PIXE alapjául szolgáló folyamatok kvalitatív áttekintését segíti az öt részből álló 2. ábra.

A  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ ,  $L_\gamma$  karakterisztikus röntgenvonalak energiája egyértelműen függ (Moseley-törvény) a kibocsátó atom rendszámától. A lítiumtól az uránig terjedő elemekre a  $K_\alpha$ - és a  $K_\beta$ -vonalak energiája a 0,1–110 keV energiatartományba, míg az  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ ,  $L_\gamma$  vonalaké, a cinktől az uránig az 1–21,5 keV energiatartományba esik [3]. A mintában jelenlévő elemek kimutatására a K- és L-vonalak, speciális esetekben nehéz elemeknél az M-vonalak is egyaránt felhasználhatók.

Az ábrán függőlegesen futó szaggatott vonalak azt az „energiaablakot” jelölik, amelyet a vizsgált minta röntgenspektrumából a Si(Li)-detektorral hatásosan mérhetünk. Az energiaablak alatti [ $E(K_\alpha, L_\alpha) < 1,3$  keV] és az ablak feletti [ $E(K_\alpha, L_\alpha) > 20$  keV] tartományokban a detektálási hatások erősen energiafüggő. Az alacsony energiánál történő levágás a kis energiájú röntgensugarak a detektor ablakfóliájában, belépő aranyrétegében és a holtrétegben szenvedett abszorpciójának, a hatások nagy energiánál történő csökkenése pedig annak tudható be, hogy a nagyobb energiájú röntgensugarak a Si(Li)-detektorban gyengén abszorbeálódnak. Az ábrán látható hatásfokgörbék 12 és 25  $\mu\text{m}$  vastag berilliumablakú, illetve 3 és 5 mm vastag szilíciumrétegű detektorhoz tartoznak [4]. Világosan látszik, hogy abban az energiaablakban, ahol a detektálási hatások csak kismértékben függ a rendszámtól, a K- és az L-vonalak közötti megfelelő választással a  $11 \leq Z \leq 92$  rendszámtartományba eső elemek detektálhatók. A vízszintes szaggatott vonal, némi önkényességgel, a  $Z=47$  rendszámnál választja el egymástól azt a két tartományt, ahol a K-, illetve az L-vonalakat célszerű használni elemanalízisre.

A gerjesztési folyamat oldaláról a spektrumvonalak intenzitását meghatározó faktor a röntgenemissziós hatáskeresztmetszet. A hatáskeresztmetszet erősen bombázóenergia függő. A 2. ábrán a teljes K- ( $\sigma_K$ ) és L- ( $\sigma_L$ ) hatáskeresztmetszetek rendszámfüggése látható  $E_p=3$  MeV protonenergiánál [5,6]. A hatáskeresztmetszet nagy, 1 és 1000 barn között változó értékei azt jelzik, hogy a PIXE-re alapozva gyors, nagy érzékenységgű analitikai folyamat nyerhető. A  $\sigma_K$  teljes hatáskeresztmetszet növekvő rendszámmal erősen csökken, míg a  $\sigma_L$  teljes hatáskeresztmetszet a legmagasabb rendszámoknál is nagy marad. Így a 2. ábra vízszintes szaggatott vonala (amelynek helyzetét a detektálási hatások energiafügg-



2. ábra. A PIXE alapjául szolgáló folyamatok kvalitatív áttekintése



gése alapján választottuk meg) megadja azt a rendszámot, amely felett az L-vonalak detektálása a hatáskeresztmetszet szempontjából is célszerű. Ilyen körülmények között azt várhatjuk, hogy a detektálási határfok és a hatáskeresztmetszet vázolt energiafüggésének ellenére az ugyanarra a koncentrációra vonatkozó teljes beütésszám eltérése két nagyságrenden belül marad, ha az elemeket az átfogott teljes  $12 \leq Z \leq 92$  rendszám-tartományban kívánjuk detektálni.

Mint azt már említettük, a mintából kibocsátott karakterisztikus röntgen vonalak a mintában lejátszódó belső gerjesztési folyamatok eredményeként létrejövő folytonos háttéren ülnek. Lényeges háttérösszetevő kis röntgenenergiáknál a bombázórészecskék által a mintában keltett szekunder elektronoktól származó fékezési sugárzás, nagyobb röntgenenergiáknál pedig a mintarétegben lassuló bombázórészecskék fékezési sugárzása, valamint a detektorban Compton-szórt nagy energiájú röntgensugárzásból és a magreakciókból származó gamma-sugárzásból eredő háttér. Ezeket a folyamatokat több helyen tanulmányozzák napjainkban [7]. A részecske fékezési sugárzása a röntgenenergia növekedésével enyhén csökken. A fékezési sugárzási emisszió hatáskeresztmetszete az  $E_K$  energia körüli  $dE_K$  energia intervallumban függ a részecske  $E$  energiájától, valamint a fékező- és a bombázórészecske rendszámától és tömegszámától. A szekunder elektronok fékezési sugárzási spektruma éles levágást mutat a nagyenergiájú oldalon, a szekunder elektronok maximális kinetikus energiájának közelében, amely a részecske-elektron ütközési folyamatra vonatkozó egyszerű kinematikai összefüggésből levezethető.

A 2. ábra alsó részén látható görbék a F. Folkmann [1] által számolt vonalintenzitás-adatokon keresztül világosan szemléltetik a tényleges viszonyokat. Az ábra a karakterisztikus és a folytonos röntgensugárzás hozamát mutatja az ott feltüntetett paraméterek mellett ( $\delta$  a Si(Li)-detektor energiafeloldását jelenti). Az üres körök és a pontok a rendszámmal jelzett egyes elemek vastag ( $1 \text{ mg/cm}^2$ ) szénhátalapon elhelyezett vékony ( $1 \text{ }\mu\text{g/cm}^2$ ) mintáira számolt hozamok. A folytonos háttér két komponensét ugyanezen a skálán ábrázoltuk. Ebben az aktuális esetben nagyon szépen látszik, hogy a  $Z \geq 45$  rendszámoknál az L-vonalakra átállva a K-vonalakon észlelt intenzitáscsökkenés hatását teljesen kiküszöböli a nagyobb teljes L-hatáskeresztmetszet.

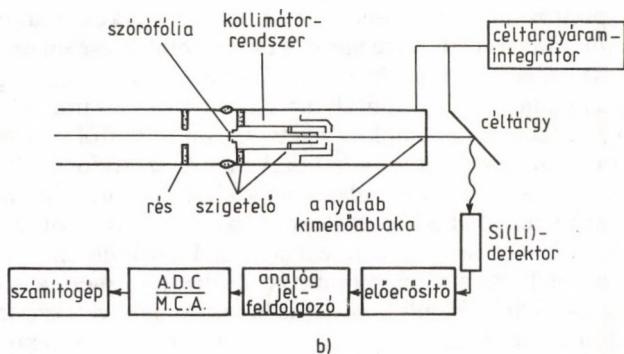
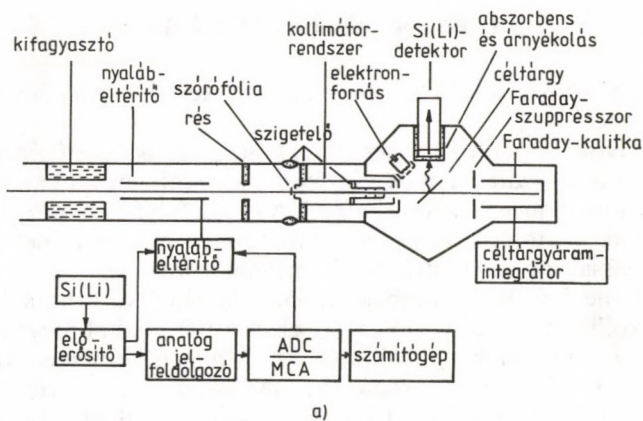
A módszernek az egyes elemekre vonatkozó kimutathatósági határát a karakterisztikus röntgenvonal és a vonal alatti háttér aránya határozza meg a következő, általánosan elfogadott összefüggés szerint:  $N \leq 3\sqrt{B}$ , ahol  $N$  a röntgenvonal,  $B$  a vonal alatti háttér (egyszeres félértékszélességnél mért) impulzusszáma. Ennek alapján ismert mátrixban, adott protonenergiára a minimálisan detektálható koncentráció a rendszám függvényében megadható. A 2. ábra bal oldalán a minimálisan detektálható koncentráció rendszám- és energiafüggése van megadva, szén mátrixra, a következő kísérleti paraméterek mellett: a detektor energiafeloldása 165 eV, a térszög  $0,003 \cdot 4\pi$ , a töltés  $10 \mu\text{C}$ , a minta vastagsága  $0,1 \text{ mg/cm}^2$  (S. A. E. Johansson és T. B. Johansson közlése szerint [2]).

A 2. ábra alapján arra következtethetünk, hogy a PIXE analitikai módszer — a röntgensugárzás Si(Li)-detektorral történő detektálása esetén — szimultán, sokelemes analízis céljára  $E_p = 2 \text{ MeV}$  bombázóenergia környékén a legalkalmasabb; ennél az energiánál a kimutathatósági határ széles rendszámtartományban viszonylag állandó.

### 3. MÉRŐRENDSZER

A PIXE-módszer gyakorlati megvalósítását az 1. ábrán bemutatott mérőrendszer szemlélteti. Ez biztosítja a kívánt méretű és intenzitáseloszlású részecskenyalábot, megszabja a minta helyzetét, cseréjét, a besugárzási és a detektálási geometriát, a bombázórészecskék számának lehetőség szerinti pontos mérését, a kibocsátott röntgenkvantumok energia szerinti szétválasztását, a keletkező spektrum háttérének szükségszerű csökkentését, illeszti a feltételeket a detektáló rendszer terhelhetőségéhez. Egy analóg jelfeldolgozó egység, digitál-analóg konverter, adatgyűjtő- és -feldolgozó elektronikus rendszer szükséges ahhoz, hogy a detektorból jövő impulzusokat sokcsatornás spektrum formájában láthassuk, amelyből azután a mintát alkotó elemek abszolút koncentrációi egy számítógépprogram segítségével számolhatók. Néha speciális elektronikai és elektronoptikai egységeket alkalmaznak arra, hogy az analizáló rendszer jelfeldolgozási idejére a nyalábot a mintáról eltérítsék. A bombázónyaláb vezetése vákuumban történik, a röntgensugárzás detektálását a saját vákuumrendszerrel rendelkező Si(Li)-detektor végzi. A minta bombázása történhet vákuumban vagy levegőn. Következésképpen a nyalábvezető, a besugárzó, a detektáló elemek különböző összeépítése lehetséges. A belsőnyalábos PIXE-kamra a minta vákuumban történő besugárzását szolgálja. A Si(Li)-detektor egy vékony berilliumfólián keresztül „látja” a mintát, a detektorfej vagy behatol a mérőkamra vákuumába (vákuumban történő detektálás), vagy azon kívül van elhelyezve (külső detektálás). Néha ablak nélküli detektorokat is alkalmaznak, ekkor a nyalábvezető rendszer és a detektor vákuuma közös. A külsőnyalábos PIXE-mérőkamra an-





3. ábra. Belső- és külsőnyalábos PIXE-mérőkamrák vázlata

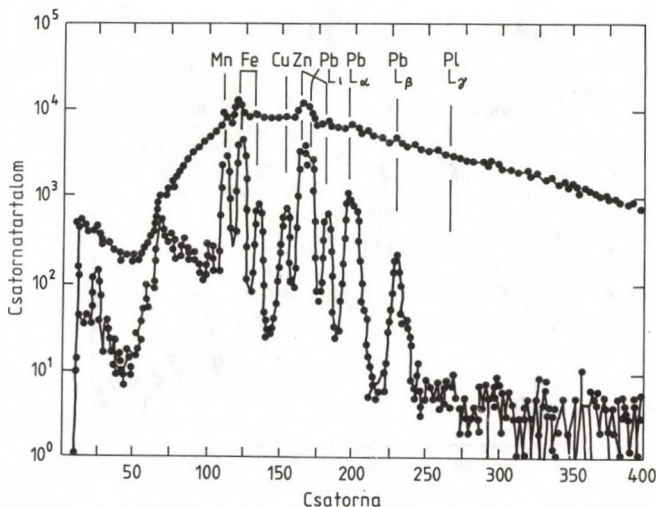
nak a lehetőségét biztosítja, hogy a nyaláb egy vékony fólián keresztül a levegőre kilépve bombázza a mintát. A belső- és külsőnyalábos PIXE-mérőkamrák vázlata a 3. ábrán látható.

### 3.1. Belsőnyalábos PIXE-kamra

Egy belsőnyalábos PIXE-kamra a következő követelményeknek tesz eleget:

- Gyors és pontos (automatikus) mintaváltási lehetőséget biztosít sorozatanalízisek végzéséhez anélkül, hogy a kamra vákuumát meg kellene szüntetni. A minta folytonos mozgatásának lehetőségét is megoldja a nyalábra merőlegesen helyfeloldással történő koncentráció meghatározáshoz.
- Lehetővé teszi a bombázónyaláb méretének változtatását egy kollimátorrendszer révén, részben a mérés által meghatározott nyalábméret beállítása, részben a nyaláb nem kívánt területekre való szóródásának megakadályozása érdekében.
- Egy, a kollimátorrendszer előtt elhelyezett, alkalmasan megválasztott szórófólia a nyalábkeresztmetszet egyenletes áramsűrűség-eloszlását biztosítja.
- A pontos áramméréssel a bombázórészecskék számának meghatározása lehetővé válik. Vékony minták esetén ez egy a minta mögött a kamrába épített Faraday-kalitka segítségével történik, míg vastag minták mérése esetén — tekintettel arra, hogy a teljes kamrablokk szigetelve van a földtől — maga a kamra szerepel Faraday-kalitkaként. A szóródó töltött részecskék és a szekunder elektronok által okozott árammérés zavaró hatásokat a kollimátorrendszer elemeire adott megfelelő előjelű és nagyságú feszültségekkel kerüljük el.
- A szigetelő sajátosságú minták is mérhetőek, mert a töltött részecskékkel történő bombázás hatására bekövetkező feltöltődésből eredő elektronfékezési sugárzási háttér a kamrában elhelyezett elektronforrás elektronárama által nyújtott töltésszemlegesítő hatás segítségével megszüntethető [8]. Az elektronforrás egy lyukacsos anódsapka mögött elhelyezkedő izozsálból áll. A fűtőszál és az anód áramköre magában a kamrában, azaz a Faraday-kalitkában záródik, így az elektronáram nem hat a pozitív ionok föld felé irányuló áramára. A töltésszemlegesítés hatását mutatja a 4. ábra, amelyen egy emberi májminta PIXE-spektrumai láthatók kikapcsolt és bekapcsolt elektronforrással mérve [9]. A jel/háttér viszony az utóbbi esetben több nagyságrenddel nőtt, növelve a kis koncentrációban jelen levő elemek kimutathatóságát.

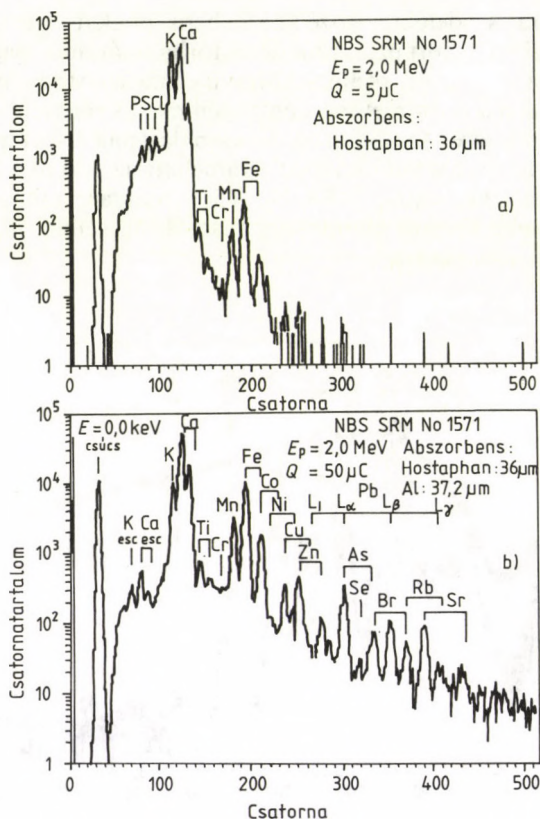
— A minta és a detektor közé abszorbens fóliákat lehet elhelyezni, részben a szórt protonok detektorba jutásának megakadályozására, részben pedig a könnyű elemek tartományában a nagy hatáskeresztmetszet miatt igen magas röntgenhozamok csökkentésére. Az abszorbens használatának a spektrum kisenergiás részére való hatását szemlélteti az 5.a) és 5.b) ábra, amelyen egy vastag, NBS No 1571 standard minta PIXE-spektruma látható alumínium abszorbens nélkül, illetve annak alkalmazásával.



4. ábra. Az elektronforrás töltésszemlegesítő hatása emberi májminta PIXE-spektrumára. A felső spektrum kikapcsolt elektronforrással készült

A 3.a) ábrán feltüntetett nyalábeltérítő lemezpár és gyors elektronikai vezérlő egység a nyalábnak a mintáról való elvételét szolgálja, az elektronikus jelfeldolgozó rendszer foglaltsági idejének megfelelő időre [10, 11]. Így csökken a minta nyaláberhelés miatti roncsolódásának lehetősége, a pile-up és a nagy beütésszámoknál szükségszerűen megjelenő holtidő.





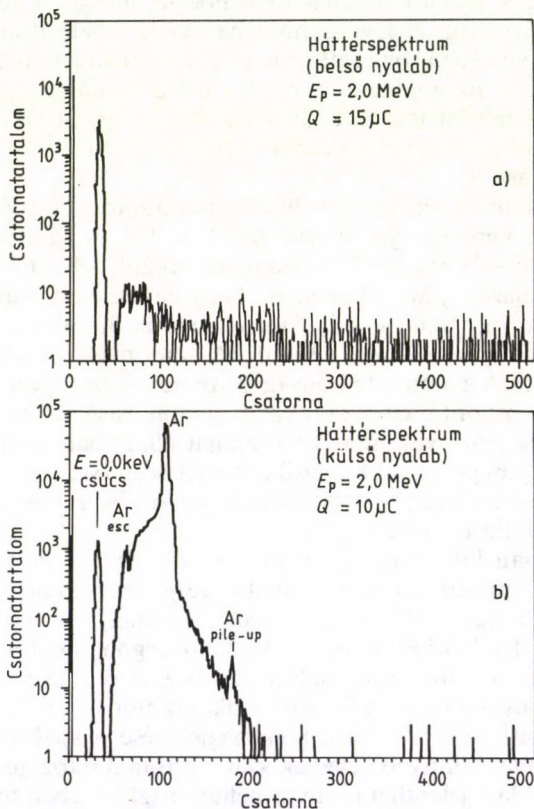
5. ábra. NBS No 1571 standard minta PIXE-spektruma Hostaphan és Hostaphan + alumínium abszorbensekkel mérve

### 3.2. Kihozottnyalábos PIXE-kamra

Annak a problémának a megoldására, hogy bizonyos esetekben a minta nem helyezhető el a vákuumkamrában (pl. nagyobb méretű műtárgy, folyadék), a kihozottnyalábos PIXE-módszer ad lehetőséget. Ennél az elrendezésnél a nyaláb egy alkalmas, vékony fólián keresztül a kamrából kilépve éri el a mintát [12]. A kihozottnyalábos módszer jellemzői a következőkben foglalhatók össze:

- Bármilyen típusú minta besugárzása lehetővé válik: a folyadékok [13], a könnyen párologó, hőmérsékletre érzékeny anyagok, a nagyméretű tárgyak, műkincsek stb. A mintát körülvevő levegő hűtő hatása a helyi felmelegedést jelentősen csökkenti, a nyaláb mentén ionizálódott levegő a feltöltődést szünteti meg. A levegő hűtő hatása és a feltöltődés hiánya következtében sok esetben nagyobb intenzitású nyaláb alkalmazható az analízishez, mint a belső nyalábos méréseknél, ami a mérési idő rövidüléséhez vezet. Egyszerűbbé válik a sorozatméréseknél a minták cseréje és besugárzási helyzetbe juttatása is.
- A nyaláb egy vékony berillium-, alumínium- vagy KAPTON-fólián keresztül jut a levegőre [14, 15]. A fémfóliák nagy gamma-háttérnövelő hatása miatt inkább a KAPTON-fóliát alkalmazzák, annak ellenére, hogy ennek élettartama korlátozott. Egy 8  $\mu\text{m}$  vastag fólia több mint 30 órán át ellenáll a levegő nyomásának, 10–20 nA intenzitású nyalábterhelés mellett. A gyorsító biztonságos üzemelése szempontjából fontos szempont a kihozott nyaláb alkalmazásánál, hogy a kihozófólia előtti vákuumtér vákuumát állandóan mérjük, és ott egy olyan gyors vákuumzsilip legyen beépítve, amely megakadályozza a levegő beáramlását a gyorsítóba abban az esetben, ha a fólia tönkremegy.
- A fólián kilépő nyaláb a minta előtti levegőréteg gázainak karakterisztikus röntgenvonalait gerjeszti. A szén, nitrogén és oxigén karakterisztikus vonalainak energiája kicsi ahhoz, hogy detektálhatók legyenek, de az argon jelentős járulékot ad a minta spektrumának háttéréhez. A 6.a) és 6.b) ábrán a belső nyalábos és a kihozott nyalábos módszer háttérspektrumai láthatók [9]. Az argon megjelenése a spektrumban az argonnál könnyebb elemek kimutatásánál okoz gondot. Egy megoldást jelenthet a minta hélium gázközegben történő besugárzása.
- A bombázónyaláb intenzitásának pontos mérése nehézségekbe ütközik, a kihozófóliából és a mintából kilépő szekunder elektronok, valamint a fólia és a minta közötti levegőréteg ionizációja miatt. Ezért erre a célra a kihozó fólián és a mintán mérhető áramok összegét szokás használni. A bombázórészecskék számának pontosabb meghatározását teszi lehetővé a kihozófólián rugalmasan szóródott protonok in-

tenzitásának, vagy a röntgenspektrumban megjelenő karakterisztikus argon vonal intenzitásának meghatározása. A nyaláb állandóságának ellenőrzésére a rezgőhuzalos nyalábérzékelőt javasolják [16].



6. ábra. Belső és kihozott nyalábos módszer háttérspektrumai

### 3.3. PIXE mikroszkonda-berendezések

Az elektronmikroszkópia olyan hatékony energiadiszipatív röntgen-mikroanalitikai rendszert fejlesztett ki, amelyben egy finoman fókuszált elektronnyaláb a mintában karakterisztikus rönt-



gensugarakat gerjeszt, és ezeket egy Si(Li)-detektor detektálja [17]. Az elektronnyaláb helyzetének követésével a minta felületén feltérképezhető az elemek koncentrációeloszlása. Egyszerű optikai eszközök segítségével azonban az átlátszatlan, valamint az elektronbombázás hatására nem világító anyagú minták esetén a helyzetmeghatározás nem lehetséges. Ezért erre a célra az elektronbombázás hatására keletkező szekunderelektronok detektálása alapján létrehozható szekunderelektron-képet használják. J. A. Cookson és munkatársai kimutatták [187], hogy egy felületről felvett szekunderelektron-kép ekvivalens annak optikai képével. Az elektron és a röntgensugárzás intenzitásának és spektrális eloszlásának egyidejű analíziséből, elektronikus egységek segítségével, kétdimenziós szekunderelektron- és elemeloszlási képek alkothatók. A módszer lehetőségeinek szempontjából összehasonlítva az elektrongerjesztést a protongerjesztéssel, a mérleg az utóbbi javára dől. Egyrészt a karakterisztikus röntgenvonalak egy olyan folytonos, az elektron lassulásánál keletkező fékezési sugárzási háttéren ülnek, amely a PIXE-folyamatban létrejövő háttérnél több nagyságrenddel nagyobb. Ennek következtében az elemek kimutathatósági határa (a könnyebb elemekre néhány tized százalék) rosszabb a protongerjesztéses esetén elérhető értékeknél. Másrészt, mivel a karakterisztikus röntgensugárzás kibocsátására vonatkozó kölcsönhatási térfogat (mélységi és átmérő menti dimenzió) más, nagyobb, mint a szekunderelektron emisszióé, a röntgenkép optikai minősége sokkal gyengébb, mint az elektronképé. Transzmissziós elektronmikroszkópokban az eredeti képminőség vékony, átlátszó mintákra fenntartható.

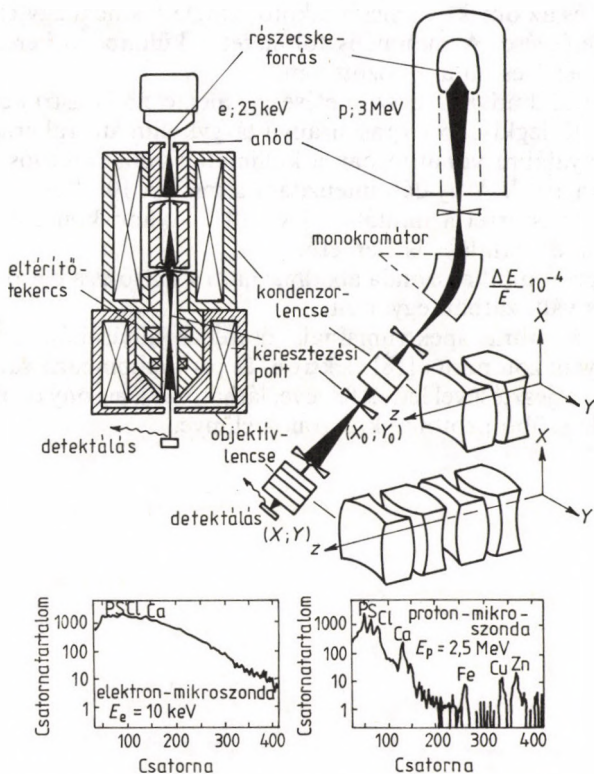
A részecskenyalábot elektronoptikai módszerrel élesen levágó áramsűrűség-eloszlású, mikrokeresztmetszetű folttá lehet fókuszálni. Egy forrásból kibocsátott és a kölcsönhatási energiára gyorsított egyedi részecskék trajektóriáit mágneses kondenzorlencsével olyanná lehet alakítani, hogy az egy tengely menti hosszelemen kis keresztezési sugarú nyalábbá formálódjon. Ez a kereszteződés tárgyként szolgálhat egy rövid fókusz távolságú, nagy tárgytávolságú objektívlencse számára. Az ilyen esetekben bekövetkező erős kicsinyítés szolgáltatja a kívánt méretű nyalábfoltot. Gondoskodni kell az optikai rendszer megfelelő méretezéséről és gondos elkészítéséről, az aberrációs hatások lehető legkisebbre csökkentése érdekében. Két egymásra merőleges irányban alkalmazott, periodikus, tranzverzális eltérítés lehetővé teszi a nyaláb seprétését az objektív-

lencse képsíkjában elhelyezett minta egy kiválasztott felületi tartományán.

Az elektronmikroszkopnál alkalmazott 10–20 keV energiájú elektronok könnyű mágneses eltéríthetősége lehetővé teszi, hogy az elektronnyalábot egyszerű rövid mágneses lencsével formáljuk, amely pontosan megmunkálható, forgásszimmetrikus vas pólusdarabokból készíthető és jó minőségű fókuszálást tesz lehetővé. Ezekben a lencsékben az elektronok sebessége és a mágneses tér intenzitása egymással közel párhuzamos, így csak a kis transzverzális sebességkomponens eredményez gyenge fókuszáló hatást. Az elektronmikroszkop vázlatos rajza látható a 7. ábra bal oldalán, egy ilyen berendezéssel kapott röntgenspektrummal együtt [18].

Az elektronmikroszkopos analízátoroknál tapasztalható magas detektálási küszöb a protonmikroszkop esetében, ahol a protonokkal történő gerjesztés miatt a folytonos háttér lényegesen kisebb, nagyságrendekkel csökkenthető. A protonmikroszkopnál egy elektrosztatikus gyorsító szolgál részecskeforrásként, egy mágneses eltérítő egység a monokromátor, a gyenge fókuszálású optikai rendszer helyett pedig egy olyan optikai csatornát alkalmaznak, amely képes az elektronokhoz képest nagy (400-szoros) mágneses merevségű protonnyalábot összegyűjteni és kicsinyíteni. Ehhez a hagyományos mágneses lencsét szupravezető tekercsekkel kell helyettesíteni [19]. Más utat választhatunk erős fókuszálású elemek beépítésével. Az elektrosztatikus és mágneses kvadrupollencséből felépített erős tranzverzális terű rendszerek megfelelően bizonyultak az ionmikroszkopos berendezések számára [20]. A 7. ábra jobb oldalán egy ilyen tipikus összeállítás vázlata látható. Mint ahogy azt az ekvivalens fényoptikai elemek jelöléseivel vázoltuk, egyetlen kvadrupollencse az  $x$  és a rá merőleges  $y$  irányban fókuszáló, illetve defókuszáló tulajdonságokkal rendelkezik. Ahhoz, hogy mindkét irányban fókuszáló hatást érjünk el, kondenzorként kvadrupoldublettet kell alkalmazni. A kis aberrációs tulajdonságokkal rendelkező optimális objektívlencse-összeállítás a speciálisan tervezett kvadrupol-kvadruplett rendszer [21, 22]. Más konfigurációknak és működő rendszereknek a leírása a [23–26] munkákban, míg a területre vonatkozó összefoglalások a [27–29] közleményekben találhatók. Seprető tekercspárok megfelelő periodikus táplálásával [30] vagy a lencse kvadrupolterére szuperponált periodikusan gerjesztett dipólterek [31] segítségével a nyaláb kétdimenziós transzverzális seprétése elvégezhető.





7. ábra. Az elektron- és protonmikroszkop optikai rendszerének vázlata és az elektron- és protonerjesztéssel kapott röntgenspektrumok

A protonmikroszkop technika jellemző sajátosságai a következőkben foglalhatók össze:

- A kicsinyítési faktorok —  $X_0/X$  és  $Y_0/Y$  — általában különböznek egymástól, a meglévő berendezéseknél értékük 5—60 között van. A gyakorlatilag elérhető legkisebb nyaláb-méret függ a nyalábkeresztelésnél elhelyezett tárgyres által kivágott tárgy méretétől és az objektívlencse-rendszer kromatikus- és harmadrendű szférikus aberrációitól. További nyalábtorzulást okozhatnak a kvadrupolgeometria pontatlanságai.



gai és az objektív-lencsét alkotó szinglettek nem egytengelyű elhelyezése. A minimális foltméret a különböző berendezéseknél 1 és 50  $\mu\text{m}$  között van.

- A nyalábudvar megszüntetése egy megfelelő konstrukciójú, a lehető legkisebb szórási arányú tárgykollimátorral érhető el. A nyalábra vonatkozóan a kollimátor transzmissziós határfoka  $10^{-4}$ . A nyaláb intenzitása a mintán  $10^{-10}$  A.
- A módszerrel a mintában lévő  $10^{-17}$  g/ $\mu\text{m}^2$  koncentrációjú elem detektálása is elérhető.
- A protonmikroszkop alkalmazható a külső és a belső nyalábos változatban egyaránt.
- A 7. ábra spektrumainak összehasonlításából, amelyek ugyanazon minta [18] elektron- és protonbombázással történő gerjesztésével lettek felvéve, látható az alacsony detektálási küszöbű protonmikroszkop előnye.

## 4. Kalibráció és kiértékelés

A PIXE-módszer fő célja a vizsgált minta elemi összetevői relatív vagy abszolút koncentrációinak meghatározása. Ehhez a meghatározáshoz először kalibrálni kell a mérőrendszert. A PIXE-mérőrendszer kalibrációján azon érzékenységi faktorok meghatározását értjük, amelyek segítségével a rendszám függvényében abszolút koncentrációadatok rendelkezhetők a röntgensugárakban levő impulzusszámokhoz. Ilyen eljárások leírásával számos cikk foglalkozik [32—35]. A különböző szerzők által választott módszerek két csoportba oszthatók. Az első esetben tiszta elemekből vagy vegyületekből készült standard mintákon végzett mérésekből kísérleti úton határozzák meg az érzékenységi faktorokat. Ekkor ezek a faktorok az adott analitikai elrendezésre, az adott detektálási körülmények között érvényesek. A második esetben az érzékenységi faktorokat elméleti vagy félempirikus formulák alapján számolt hatáskeresztmetszet-adatokból, az abszorpciónak, a bombázórészecskék fékeződésének és más (másodlagos) hatásoknak a figyelembevételével számolják. Ebben az esetben az energiafüggő detektálási hatásfokot, valamint a detektor térszögét független mérésekből meg kell határozni.

A követendő kalibrációs eljárást és a röntgenhozamokból történő koncentrációmeghatározás formalizmusát a minta vastagsága három effektuson keresztül határozza meg. Véges vastagságú mintára:

- A minta mélységi koordinátája mentén a bombázórészecskék folyamatosan lelassulnak. Így különböző mélységekben a röntgensugarak az éppen aktuális részecskeenergiának megfelelő más-más hatáskeresztmetszettel fognak keletkezni.

- Az emittált röntgensugárzás kibocsátási és detektálási pontja közötti abszorpció hossz a mélységi koordinátával változik.
- A másodlagos gerjesztési hatások következtében azoknak az elemeknek a röntgensugárzásában, amelyeknek az abszorpció éle éppen alatta van a mintában jelen levő domináns elem emissziós energiájának, többletintenzitás jelentkezik (enhancement). A másodlagos gerjesztés járuléka növekvő mintavastagsággal növekszik.

A fent említett összes hatás mátrixfüggő, azaz a kvantitatív kiértékeléshez a minta mátrixában jelen levő fő elemek koncentrációit ismerni kell. Mivel csökkenő mintavastagsággal a fenti hatások eltűnnek, célszerű a differenciálisan vékony minták esetét külön vizsgálni [36].

#### 4.1. Vékony minták

Vékony, egyenletes, homogén minta esetében, amikor a bombázóprotonok energiavesztesége és a röntgensugárzás mintabeli abszorpciója elhanyagolható, az egyes K-röntgensúcsok hozama a következő formulával számolható:

$$Y(Z) = \frac{N_A \sigma_Z(E_0) \omega_Z b_Z \varepsilon_Z}{A_Z} M_a N = K(Z) M_a N, \quad (1)$$

ahol  $N_A$  az Avogadro-szám,  $\sigma_Z(E_0)$  az ionizációs hatáskeresztmetszet  $E_0$  protonenergiánál [37–42],  $\omega_Z$  az úgynevezett fluoreszcenciahozam [43],  $b_Z$  az elágazási arány [44, 45],  $\varepsilon_Z$  a detektálás hatásfoka [46, 47], amely magában foglalja az  $\varepsilon_Z^*$  detektorra vonatkozó abszolút detektorhatásfokot, az  $\Omega/4\pi$  térszöget és az abszorpció faktorokat is [34],  $Z$  és  $A_Z$  az  $M_a$  felületi sűrűségű elem rendszáma, illetve atomsúlya,  $N$  pedig a bombázórészecskék száma. A kalibráció a vékony minta  $K(Z)$  érzékenységi faktorának meghatározását jelenti a rendszám függvényében.

Hasonló, de bonyolultabb kifejezések írják le az L-röntgensugarak hozamát is, tekintettel arra, hogy az L-röntgensugarak nem egy, hanem három alhéj ionizációja következtében keletkezhetnek, és az ionizáció során létrejött elektronhiány sugárzás kibocsátása nélkül is áthelyeződhet egy másik L-alhéjra (Coster–Kronigátmenetek) [189]. A K sugárzásra vonatkozó  $\sigma_Z(E_0)\omega_Z b_Z$  szorzat



helyett az egyes vonalak röntgenkeltési hatáskeresztmetszete jelenik meg, amely az egyes alhéjak ionizációs hatáskeresztmetszeteiből, a fluoreszcenciahozamokból, a Croster—Kronig-viszonyokból és a szélességekből számolható.

A K- és az L-vonalakra vékony minta esetén vonatkozó érzékenységi faktorok kísérleti meghatározása egy ismert felületi sűrűségű, vákuumpárologatással készült standard mintasoron végzett mérések segítségével érhető el. Az elméleti meghatározáshoz szükséges alapvető paraméterek a már említett publikációkban megtalálhatók. Ezek szisztematikus hibákat tartalmazhatnak a számítások során alkalmazott közelítő modellek miatt. Az elméleti és a kísérleti adatok összehasonlítása [34, 35], és a megfelelő adatok között talált egyezés szerint az elemi koncentrációk meghatározása átlagosan 3—5% pontossággal végezhető el, ez a szám a spektrumkiértékelés hibáját is tartalmazza.

## 4.2. Vastag minták

Vastag, homogén mintánál, amelyben a bombázóprotonok teljesen lefékeződnek, valamint az emittált röntgensugarak abszorpciót szenvednek, egy K-röntgenvonal hozama a következő módon írható le:

$$Y(Z) = \frac{N_A \omega_Z b_Z \varepsilon_Z}{A_Z} C_Z N \int_{E_0}^0 \frac{\sigma_Z(E) T_Z(E)}{S(E)} dE, \quad (2)$$

ahol a  $C_Z$  a  $Z$  rendszámú elem koncentrációja,  $S(E)$  a közeg fékezőképessége és a

$$T_Z(E) = \exp - \left( \frac{\mu_Z}{\rho} \right) \cdot \frac{\cos \theta_1}{\sin \theta_0} \int_{E_0}^E \frac{1}{S(E)} dE \quad (2)$$

adja a röntgensugárzás elnyelődését a mintában. A különböző röntgenenergiákhoz tartozó abszorpciós együtthatókat a [3, 48] és [49] közlemények tartalmazzák. Azokra a mintákra, amelyek egy-nél több fő alkotóelemet tartalmaznak, az eredő  $\mu_Z/\rho$  és  $S(E)$  a megfelelő adatok lineáris kombinációjával számítható [190].

Vastag minta kalibrációjánál kézenfekvő a vékony mintára vonatkozó  $K(Z)$  érzékenységi faktorok alkalmazása, olyan  $I(Z)$  vastagminta-korrektcióval, amely a (2)-es egyenlet átrendezésével nyert, következő formula alapján számolható [4, 50, 51]:

$$Y = NC_Z K(Z) I(Z) = NC_Z K(Z) \int_{E_0}^0 \frac{\sigma_Z(E) T_Z(E)}{\sigma_Z(E_0) S(E)} dE. \quad (3)$$

Ez a módszer megköveteli a minta fő összetevőinek (és a minta vastagságának) ismeretét. A legáltalánosabban használt eljárások:

- minden egyes elemre a tiszta elemből készített vastag standard minta analízise,  $C_Z = 1$  értékkel;
- a vizsgálandó mintához belső standardok adagolása;
- sokelemes standard minták alkalmazása.

Végül a (2) és (2') formulák jól alkalmazhatók az alapvető paraméterek elméleti módszereire alapozott vastagminta-kalibrációra. Az első esetben a  $C_Z$  koncentráció a

$$C_Z = \frac{Y(Z)}{Y_s(Z)} \frac{I_s(Z)}{I(Z)} \quad (4)$$

alakban írható, ahol az  $s$  index jelzi a standardot. A belső standard módszernél a mátrixhatás jól számolható, nincs szükség a bombázórészecskék abszolút számának ismeretére, de a mintához adagolt standardként alkalmazott anyag homogén elkeverése fontos követelmény. A sokelemes standardok alkalmazása a tömegkalibrációnál viszonylag gyors és egyszerű, ha a koncentrációmeghatározáshoz a 10—15%-os hiba elfogadható. Nagyobb pontosság eléréséhez mind a standardnak, mind a mintának az összetételét ismerni kell, hogy a mátrixok különbözőségéből eredő hatásokat korrigálni lehessen.

Egyszerű a koncentrációmeghatározás, ha a standard és a minta mátrixa azonos; ekkor ugyanis semmilyen korrekcióra sincs szükség.

Ha a mátrixnak a  $Z \leq 12$  komponenseit ismerjük, valamint a detektor energiafüggő hatásfokát és a térszögét független mérésekből meghatároztuk, az érzékenységi faktorok számíthatók: tehát nincs szükség standardok mérésére. Ebben az esetben azonban az érzékenységi faktorok a felhasznált elméleti modellek és atomfizi-



kai mennyiségek hibáit szisztematikus hibaként tartalmazzák. Az ilyen úton kapott koncentrációadatok megbízhatósága általában nem rosszabb, vagy legalábbis nem lényegesen rosszabb, mint a kalibrációs módszerekkel adódóaké. Ennek a módszernek az az előnye, hogy a mérési körülmények változása esetén nem kell újabb kalibrációt végezni.

A fent felsorolt módszerek azokban az esetekben alkalmazhatók közvetlenül, amikor a mintát alkotó fő elemek koncentrációja ismert, és a cél azoknak a nyomelemeknek a meghatározása, amelyek elhanyagolható szerepet játszanak a minta mátrixában történő protonfégeződésben, a röntgensugarak abszorpciójában és a másodlagos gerjesztési effektusokban. A fő alkotóelemek analizésénél (pl. ötvözetek vagy keverékek mérésénél), ahol a fenti effektusokat az analizálandó ismeretlen koncentrációban jelen levő fő komponensek okozzák, iterációs eljárásra van szükség, amely a koncentráció egy megfelelő kezdőértékével indul.

A vastag minták analizésénél egyes esetekben fontos mátrixhatást jelent a már korábban említett másodlagos gerjesztés, amely miatt a mért röntgenhozamokból számolt koncentrációkra a valószínűleg nagyobb értékek adódhatnak. Vannak különböző numerikus és analitikus eljárások, amelyek a megfelelő korrekcióval többékevésbé egzakt koncentrációadatokat eredményeznek [5, 52—56]. További kutatások folynak egy egységes mátrixkorrekciós modell kifejlesztésére.

A gyakorlatban számos esetben nem teljesül a mintára vonatkozó homogenitási és egyenletességi feltétel, ezért a fenti egyszerűsített kezelési módszert korrigálni kell. Az egyenletlenség és inhomogenitás figyelembevételére az irodalomban számos korrekciós eljárást közöltek. A minta felületi egyenletlenségei általában nagyobbak, mint a protonok behatolási mélysége. Ezek hatását speciális modellekkel becsülni lehet, a felület fűrészfogfüggvénnyel [57] vagy hullámszerkezettel [55] való közelítése révén. Adott esetre végzett számolások lágy röntgensugárzásra vonatkozóan 10% körüli értékű korrekciós függvényeket eredményeztek. Az inhomogenitások egy speciális fajtáját figyelték meg a metallurgiában kétkomponensű ötvözeteknél, ahol a kisebb komponens klaszterizációja különböző méretű szemcsék megjelenését eredményezte. Az adatok hagyományos kezelése az összetevők koncentrációjára a valóditól eltérő értékeket adhat. A (2) és (2') egyenletek egy általánosított változata, amely a mintát az adott méretű szemcséket véletlenszerű



eloszlással tartalmazó, párhuzamos rétegekből álló lemezként írja le, alkalmas arra, hogy megfelelő koncentrációértékeket adjon. A formalizmus két különböző bombázóenergiánál felvett spektrum összehasonlításával [58] módszert ad az effektív szemcseméret meghatározására is. A fémfelületeken rendszerint fellépő oxidréteg miatt fontos vizsgálni az olyan eseteket, amelyeknél a homogén mintán vékony felületi réteg helyezkedik el. Oxidált és nem oxidált fémmintában keletkezett röntgensugárzás számolt aránya található meg az [59] munkában, különböző fémekre, különböző oxidréteg-vastagságokra. E munka szerint PIXE-vel az oxidréteg vastagsága akkor mérhető, ha az oxidra egy bizonyos sztöchiometria feltételezhető.

Adott anyag szennyezőelemeinek mélységi eloszlása az anyagtudomány egyik igen fontos kérdése. A PIXE-analitika ezen a területen is érdekes alkalmazásokat nyerhet. Egyrészt a PIXE-analízis során a protonok behatolási mélységének megfelelő mélységi intervallum hasznos információt tartalmazhat a mintában végbemenő korróziós, diffúziós folyamatok szempontjából. Másrészt, bizonyos technológiai folyamatokban a fémeket — tulajdonságaik javítása érdekében — vékony réteggel vonják be; ezeknek a rétegeknek a szerkezete is ellenőrizhető a PIXE-módszerrel. Egy, a mélységi koordináta szerint változó koncentrációprofilú szennyezőréteg jelenléte esetén a (2) egyenletben a  $C_Z$  koncentrációt a  $C_Z(x)$  függvénnyel kell helyettesíteni. A teljes detektált röntgenhossz, a (2) egyenletet az  $x$  változóra átírva, a következő:

$$Y(Z) = kN \int_0^{R \cos \theta_1} C_Z(x) \sigma[E_0, E(x)] \exp(-\mu x / \cos \theta_0) dx, \quad (5)$$

ahol  $k$  egy konstans,  $R$  a proton behatolási mélysége,  $E(x)$   $x$  mélységben a proton energiája,  $\sigma[E_0, E(x)]$  a hatáskeresztmetszet helyi középértéke. A [60, 61] tanulmányokban közzétett dekonvolúciós algoritmus egy olyan technikát nyújt, amelyben a proton behatolási mélysége mentén (kb. 20  $\mu\text{m}$ ) változó  $C_Z(x)$  koncentrációprofil olyan kísérletssorozatból határozzuk meg, amelyben a bombázóproton energiáját egy megfelelően választott energiaintervallumban szisztematikusan változtatjuk. A PIXE-módszerrel történő mélységi eloszlás meghatározása lehetőségének kritikai analízise a [61] munkában található, amelynek szerzői arra a következtetésre jutottak, hogy a kiértékeléshez megfelelően megválasztott

algoritmussal a módszer elég általános és megbízható. Ennek ellenére a mélységi területen a PIXE-módszer nem igazán versenyképes [188].

### 4.3. Spektrumanalízis

Az analitikai információt az egyes elemeknek a mintában való jelenlétéről és koncentrációjáról egy folytonos energiafüggő háttérrel üllő karakterisztikus röntgensúcsok összetett spektruma tartalmazza [lásd az 5. a) és 5. b) ábrát]. A kvalitatív analízis a rendszámra az egyes csúcsokhoz, vagy csúcscsoportokhoz történő hozzárendelésével végezhető el, míg a kvantitatív koncentrációadatok a spektrumból az  $Y(Z)$  értékek alapján a (1)–(5) egyenletek segítségével kaphatók meg. Az összetett PIXE-spektrum dekonvolúciója a legkisebb négyzetek módszerére alapozott számítógépprogram segítségével történhet, az illesztő modellben jelen lévő valamennyi paraméter optimalizálásával. A gyakorlatban a PIXE-analízis céljaira számos program készült [35, 62–67]. A [68] munka áttekinti gondosan tesztelt PIXE-spektrumfeldolgozó programok gyűjteményét.

A spektrumfeldolgozó program által végrehajtott tipikus műveletek a következők:

- a spektrum energiakalibrációja a spektrumban jelen levő két vagy több legerősebb ismert energiájú referenciacsúcs energiája alapján;
- azon kalibrációs paraméterek meghatározása, amelyeket tetszőleges energiájú csúcs szélességének számításához használunk, a referenciacsúcsok mért szélességéből;
- a háttérparaméterek számolása, amelyeket a spektrum dekonvolúciójánál a választott háttérfüggvényhez használunk, és egy egyszerű spektrumhoz vagy az adott spektrumhoz való illesztéssel határozzuk meg;
- korrekció a csúcsok leírására használt Gauss-alaktól való eltérés figyelembevételére;
- korrekció a spektrumban megjelenő megszökési és pile-up csúcsokra;
- a fentiek ismeretében a koncentrációmeghatározáshoz szükséges csúcs alatti területek kiszámítása;
- az egyes elemekhez tartozó röntgenenergiákat, a relatív intenzitások számításához szükséges mennyiségeket, valamint a



- mátrixhatásokra történő korrekcióhoz szükséges adatokat tartalmazó könyvtári file behívása;  
— a koncentrációk kiszámítása.

#### 4.4. A PIXE analitikai teljesítőképessége

Egy módszer analitikai teljesítőképességének értékelését és más műszeres analitikai módszerrel történő összehasonlítását számos paraméter alapján végezhetjük el. Ezek segítenek egyben egy adott analitikai feladat megoldására legmegfelelőbb műszeres eljárás kiválasztásában is. Ebből a szempontból a legfontosabb kvantitatív tényezők a következők:

- az érzékenység, amelyet általában  $\text{beütésszám} \cdot \text{g}^{-1} \mu\text{g}^{-1} \text{nC}^{-1}$  egységben adnak meg;
- a kimutathatósági határ,  $\mu\text{g/g}$  egységben, adott töltésmennyiségnél az a minimális koncentráció, amelynél a háttér fölötti csúcs területe egyenlő a csúcs félértékszélességének megfelelő háttérszakasz területe standard deviációjával;
- pontosság, amely a valódi és a számolt koncentrációértékek közötti eltéréssel fejezhető ki;
- megbízhatóság, amely azonos mintán végzett számos mérés koncentrációadatainak szórásával mérhető.

További fontos tulajdonság még a gyorsaság, a szelektivitás, az alkalmazhatósági tartomány, a módszer által megkövetelt minta formája, a roncsolásmentesség stb. Ezek a sajátosságok, még azonos technikán belül is, elemről elemre változnak és a minta tulajdonságaitól is függenek. Így, valamely választott technika jóságáról általános kijelentés csak egy alapos, szisztematikus vizsgálat alapján tehető.

Ezeket a kérdéseket részletesen tanulmányozzák, és az elért eredményeket kritikailag értékelik a [2,3] tanulmányok szerzői. Gondosan elkészített standard mintákon számos szerző végzett a PIXE-re vonatkozó pontosságvizsgálatokat [68—70]. Néhányan ismeretlen összetételű mintákon végeztek párhuzamos méréseket PIXE-vel és más műszeres analitikai módszerekkel [71]. Többek között, az érzékenység és a kimutathatósági határ szempontjából összehasonlították a PIXE-t a fotongerjesztéses röntgenemissziós analitikai technikával (röntgenfluoreszcencia-analízis) [72—74]. Azonos min-



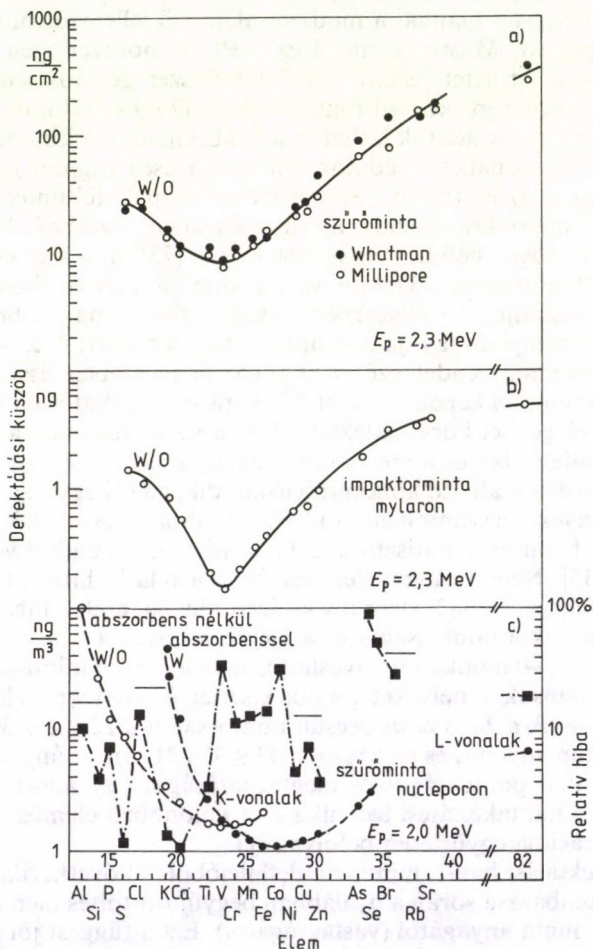
takészleten végzett sorozatméréssel vizsgálták az elérhető pontosságot [75].

A levegőszennyező aeroszol részecskékből álló, sokelemes vékony mintán végzett ellenőrző mérések egy fontos, speciális esetet jelentenek. Egyrészt az (1) egyenlet szigorú érvényesülése, azaz a mátrixeffektusok hiánya, a módszer alapvető jellemzőiről itt tisztább képet ad. Másrészt, mivel ez a PIXE-módszer igen fontos alkalmazási területét jelenti, ezért a módszer gondos jellemzése ezen a területen gyakorlati fontosságú. A [75] és [77] munkákból vett reprezentatív adatok láthatók a 8. ábrán, ahol a kimutathatósági határra vonatkozó adatok felületi sűrűség ( $\text{ng}/\text{cm}^2$ ), abszolút tömeg ( $\text{ng}$ ) és ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) egységekben vannak feltüntetve, különböző hátlapokra a rendszám függvényében. Az ábra a) és a b) része abszorbens nélkül (W/O) volt mérve [75], míg a c) [77] rész W/O és W görbéje egy  $37,2 \mu\text{m}$  vastag alumíniumabszorbens hatását demonstrálja. Az abszorbens alkalmazása a magasabb rendszám tartományban javítja a kimutathatósági határt. A  $Z=23$  körül minimummal rendelkező W/O-görbe alakja szépen visszatükrözi azt a kvalitatív képet, amelyet a 2. ábra kimutathatósági határra vonatkozó görbéi körvonalaztak. A 8. ábra a) részében a felületi sűrűség adatokból és a mért minta vastagságból  $1\text{--}2 \mu\text{g}/\text{g}$  legalacsonyabb detektálható koncentráció adódik, amely egyezik az [1, 2] közleményekben számolt adatokkal. A 8. ábra c) részére a kimutathatósági határ és a statisztikus hiba a mért spektrumból volt számolva [35]. Néhány nyomelem esetében a relatív hibákat erősen befolyásolja az elemek alacsony koncentrációja; ezek a hibák becslést adhatnak a pontosságra és a megbízhatóságra.

Ahogy a [34] munkában olvasható, azok a vékonyminta-kalibrációs konstansok, amelyeket gondos kísérleti és kiértékelő eljárással kaptak, elérik a  $2\text{--}3\%$ -os becslt pontosságot a  $22 \leq Z \leq 30$  rendszám tartományban, és az  $5\%$ -ot a  $11 \leq Z \leq 21$  tartományban, míg az analitikai pontosságot és megbízhatóságot egy adott vékony mintára a mintakészítési technika és a különböző elemösszetevők koncentrációja együttesen befolyásolja.

A detektálási határ, mint az a definícióból is következik, függ a minta bombázása során a nyalábban begyűjtött töltés mennyiségétől, és a minta anyagától (vastagságától). Ezt a függést jól példázzák a 8. ábra a) és b) részén látható kimutathatósági határ görbék, amelyek különböző mintákon, de azonos töltésmennyiség beérkezéseig végzett mérések eredményei.

Bizonyos elempárok átfedő K-, L-, M-vonalai zavarják a PIXE jó szelektivitását. Például a kén K-röntgenvonalának és az ólom M-röntgenvonalának átfedése okoz ilyen gondot. A K-, L- és M-vonalak intenzitásarányának pontos ismerete és ezek beépítése



8. ábra. Léggöri részecskéken mért spektrumból meghatározott detektálási küszöbök és relatív hibák. A W/O és W görbék az alumínium abszorbens alkalmazásának a detektálási küszöbre gyakorolt hatását mutatják



a spektrumfeldolgozó eljárásba lehetővé teszi, hogy a detektor energiaablakába eső elemekre a szelektivitás megfelelő legyen [78].

A vastag minta PIXE-analízisében az általános jellemzők meghatározását tartalmazó fontos összefoglaló mű a [69] közlemény. A különböző ritka elemekre vonatkozó kalibrációs görbét 3—5% pontossággal lineárisnak találták azokra a koncentrációkra, amelyek 0,3 súlyszázaléknál kisebbek, egészen a 0,5—5 ppm detektálási határig. A kérdéses elem által okozott mátrixkorrekció nem ad szignifikáns járulékot, ha annak koncentrációja a detektálási küszöb és 2% között van. Szignifikáns hatás általában az 5%-ot meghaladó koncentrációk esetén várható.

A PIXE-módszer alapvetően roncsolásmentes. Az analízis során a minta annak a hőterhelésnek van kitéve, amely a mintában fellépő nyalábenergia-veszteséggel ekvivalens. A legtöbb esetben a szokásosan alkalmazott 1—10 nA bombázóintenzitás okozta terhelés számottevő változást a minta összetételében és állagában nem eredményez. A külső nyalábos változatban az analizálandó tárgy rendszerint az eredeti formájában helyezhető a besugárzási helyzetbe, vagy az analízis céljától függően a mintát preparálni kell, hogy az az analízishez megfelelő minőségű és formájú legyen. A belső nyalábos változatban további követelmény, hogy a minta az intenzívebb melegeedésnek és a vákuum következtében fellépő hatásoknak ellenálljon. A differenciálisan vékony minták fizikai egyszerűsége miatt tanácsos az analizálandó anyagból ilyen mintákat készíteni.

A PIXE széles körű interdiszciplináris területeken történő alkalmazása miatt a mintaformák és mintaelkészítési technikák igen sok változatát fejlesztették ki. A röntgenemissziós analitikai célokra kifejlesztett mintapreparálási módszerek kritikai összefoglalását tartalmazza a [79] tanulmány.

A kimutathatósági határnál kisebb mennyiségben jelen lévő elemek koncentrációja a minta preparálása során alkalmazott előkoncentrálnálási eljárásokkal [80] esetenként annyira növelhető, hogy végül ezek az elemek is mérhetővé válnak.



## 5. Alkalmazások

A töltött részecskével indukált röntgenemissziós módszer viszonylag rövid története során gyorsan fejlődő, hasznos műszeres analitikai eljárássá vált, amelyet a tudomány és a gyakorlat különböző területein makro- és mikroelemanalitikára széles körben alkalmaznak.

A fejlesztések irányait és az alkalmazási területek bővülését jól dokumentálja a témáról rendezett nemzetközi konferenciák anyaga [81—84]. Másrészt, a PIXE-módszerrel végzett analízisek eredményei, az alkalmazási terület hovatartozása szerint nagyon sokféle folyóiratban jelennek meg. A jelen helyzet teljes igényű áttekintése e munka keretein belül lehetetlen. A hatalmas információs anyagból önkényesen ragadunk ki néhány példát, hogy az alkalmazások legfontosabb területeit illusztráljuk.

### 5.1. Léggöri aeroszolok, környezeti minták

A levegő növekvő szennyezettsége, amely az erősen iparosodott területek szennyeződéskibocsátásának rovására írható, a környezetkutatás területén dolgozó kutatók figyelmét annak fontosságára hívta fel, hogy a léggöri aeroszolok összetételét, méret szerinti eloszlását rendszeresen vizsgálják. Az ökológiai és mérgező hatások főleg a különböző elemi összetevők koncentrációival kapcsolatosak, míg a szennyezőrészek légkörben maradásának ideje és a forráshelytől a kiüledés helyéig mért átlagos transzport távolsága az aeroszolok méret szerinti eloszlásától függ.

Az aeroszolok természeti és antropogén forrásokból eredhetnek. A természeti eredetű komponens főleg a talajerózió és a tengervíz

levegőbe kerülésének következménye. Ahhoz, hogy ettől az emberi tevékenység következtében levegőbe kerülő komponenst el tudjuk választani, alapvető fontosságú az aeroszolok természetes légköri szintjének ismerete. Ezenkívül ilyen vizsgálatok alapvető fontosságúak a légkör fizikai és kémiai folyamatainak fundamentális kutatásában. Mindezzel összefüggésben világszerte végzik a légköri aeroszolok sokelemes analizisét olyan mintákon, amelyek vagy az összes előforduló méretű részecskét tartalmazzák, vagy amelyeken a részecskék méretfrakciókra szeparálva vannak. A minták elemi összetételének összehasonlítása olyan elemarányokkal, amelyek a földkéregre vagy a tengervízre jellemzőek, az aeroszolok elemi komponenseinek eredet szerinti szétválasztását teszik lehetővé.

Ugyanezek a mérések használhatók az atmoszférában végbemennő fizikai folyamatok vizsgálatára is. A légtömegek hosszú távú transzportja és azok hatása a távoli területek aeroszoljára, a szennyezések arányainak változása a transzport során (ageing), a légtömegek nyomjelzése valamely jellemző nyomelemmel s a meteorológiai hatások jelentik a legfontosabb kérdéseket, amelyeket vizsgálhatunk.

Az egészségvédelemmel kapcsolatos aeroszolkutatások főleg a munkahelyi környezet aeroszolszennyezettségére és annak az alkalmazott gyártási technológiával való összefüggésére vonatkoznak. Fontos kutatási területet jelent az aeroszolok légutakban történő lerakódásának vizsgálata is.

Az aeroszolkutathoz, ahol sokelemes, alacsony kimutathatósági határral jellemzett műszeres analitikai eljárásra van szükség, a PIXE-módszer igen alkalmas. Egyedi részecskék darabonkénti elemanalizise is lehetséges a protonmikroszkóp-berendezés segítségével. A PIXE-módszerrel vizsgált témákat az 1. táblázat szemlélteti, a témák és a hivatkozások felsorolásával.

A PIXE-módszerrel végzendő aeroszolanalizis teljes egészében fizikai folyamaton alapuló mintavétellel párosul. Pontosan mért térfogatú levegőt szivattyúznak át olyan szűrőberendezéseken [114], amelyek egy vékony aeroszol réteget eredményeznek, vagy az aeroszol részecskék méret szerinti szeparációja nélkül, vagy részecskeméret szerint szeparálva. Az integrális és a méret szerint frakcionált mintavétel kombinálható a részecskék időfeloldással történő gyűjtésével is. Az integrális mintavételhez nagy tisztaságú, finom pórusátmérőjű szűrőket (főleg Nuclepore) tesznek a szűrőtartóba. A méret szerinti frakcionálás a különböző komponensek



1. táblázat. PIXE-módszer az aeroszolkutatásban

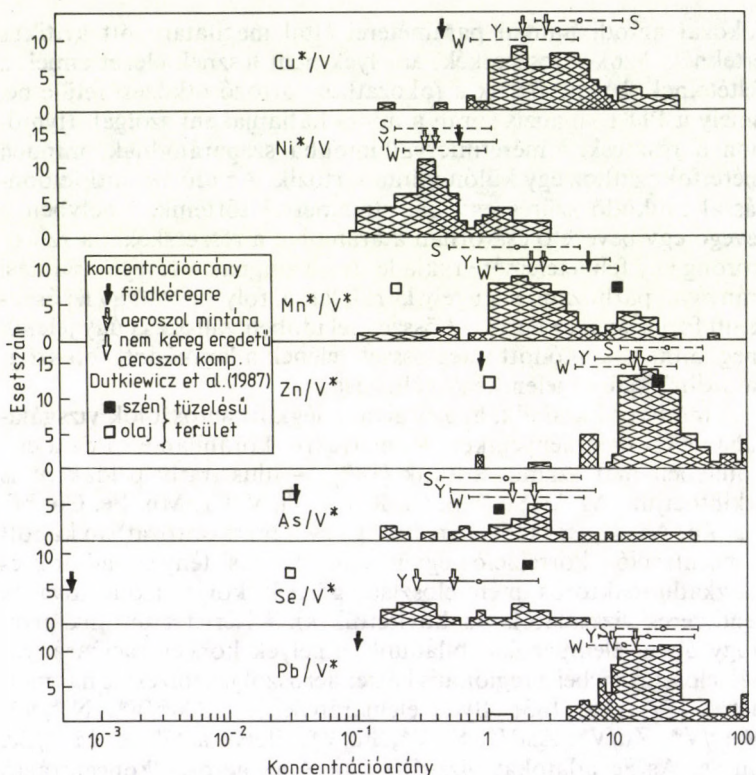
Az alkalmazás fő területei	Hivatkozások
<b>Természetes komponensek</b>	
— talaj és tengervíz eredetű összetevők	85, 86
— aeroszolkok háttérterületeken	65, 88
— porvihar esetek	86, 89
— vulkanikus kitörések	86, 90, 91
<b>Antropogén komponensek</b>	
— az antropogén és természetes komponensek szétválasztása a dúsulási tényezők segítségével	77
— globális és regionális levegőminőséget ellenőrző programok	92, 93, 94
— szennyezőforrások, szennyezett levegő	89
— forrásazonosítás	95
— biomasszaégetés	85, 89
— porszemcsék és a gépkocsiforgalom	96, 97
— szálló hamu és a hőerőművek részecskeemissziója	98
— városi aeroszolkok	
— egyedi részecskék analízise	28, 99
— időfüggő és szekvenciális mérések aeroszolkokon	89, 100, 101
<b>Az aeroszolkok transzportja</b>	
— légtömegek nagy távolságokra történő transzportja	102, 103, 104
— az antropogén szennyezés öregedése és átrendeződése a transzport során	105
— a területi jellemzők mint nyomjelzők nagy távolságú transzportnál, helyi és távolsági hatások	77, 106, 107, 108, 183
— regionális koncentrációk és meteorológia	89, 109
<b>Orvosi problémák</b>	
— munkahelyi környezet aeroszol részecskéi, foglalkozási biztonság és egészségvédelem	110, 111
— üzemi aeroszolkok, bányászati környezet	112
— a szennyeződés légzőrendszerbeni lerakódása és visszatartása	113

inerciális szeparációjával érhető el. Az inerciális spektrométerekben [115] a lerakódó részecskék méretének folytonos változása a longitudinális koordináta mentén egy szűrőcsíkon érhető el. Az inerciális kaskád impaktorokban [113, 116] a levegő néhány osztályozó fokozaton halad sorban keresztül, minden egymást követő fokozaton nagyobb sebességgel. Minden fokozat átlátszó a levegővel áramló azon részecskék számára, amelyek átmérője kisebb a



fokozat aerodinamikai paramétereit által meghatározott kritikus értéknél. Azok a részecskék, amelyek nem tesznek eleget ennek a feltételnek, beleütköznek a fokozathoz tartozó ütköző felületbe, amely a PIXE-analízis során a minta hátlapjaként szolgál. Ily módon a részecskék méretintervallumokba szeparálódnak, minden méretfokozathoz egy külön minta tartozik. Az idő szerinti felbontással működő szűrés egy ún. streamerrel történik, amelyben a levegő egy bevezető csatornán átfolyva a részecskéket a szűrőkorong egy felületelemére rakja le. A korongnak a levegő áramlási irányával párhuzamos tengely körüli lassú, folytonos vagy lépésenkénti forgásával az aeroszol-összetétel időbeli változása úgy jelenik meg, mint a lerakódott réteg összetételének a lerakódott folt szögkoordinátájában jelentkező változása.

A módszer hazai alkalmazásaival a légköri aeroszolkoncentrációk vizsgálatában elért eredményeinket — amelyekről korábban e sorozat egy kötetében már számot adtunk [182] — illusztratív példaként is tekinthetjük. Az Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br és Pb elemekre egy éves méréssorozatban kapott koncentráció-, korrelációs együttható, dúsítási tényező adatok és kaszkádimpaktoros méreteloszlási görbék körét azóta további rendszeres vizsgálatokban bővítettük ki. Kísérletet tettünk arra, hogy olyan elempárokat találjunk, amelyek koncentrációarányának eloszlásgörbéi a regionális háttér aeroszol jellemzésére használhatók [77, 179, 183]. Ilyen elemarányként a  $\text{Cu}^*/\text{V}^*$ ,  $\text{Ni}^*/\text{V}^*$ ,  $\text{Mn}^*/\text{V}^*$ ,  $\text{Zn}/\text{V}^*$ ,  $\text{As}/\text{V}^*$ ,  $\text{Se}/\text{V}^*$ ,  $\text{Pb}/\text{V}^*$ , illetve a  $\text{V}^*/\text{Se}$ ,  $\text{Mn}^*/\text{Se}$ ,  $\text{Zn}/\text{Se}$ ,  $\text{As}/\text{Se}$  adatokat vizsgáltuk (a \* az aeroszolkoncentráció nem talajeredetű összetevőjét jelzi). Ezekben a vizsgálatokban kimutattuk, hogy a megfelelő adatok a hazai széntüzelésű hőerőművek porkibocsátásának jellemző vonásait mutatják, és valószínűsítik, hogy az arktikus atmoszféra aeroszol szennyezésének Kelet-Európában feltételezett forrása nem hazánk területére esik. Az eredmények szemléltetésére a vanádiumra vonatkoztatott koncentrációarányok eloszlását tüntetjük fel a 9. ábrán, s összehasonlítjuk adatainkat a szén, illetve olaj tüzelőanyagbázisra épült USA-beli területek [178] átlagos koncentrációviszonyaival (tömör, illetve üres négyszög).



9. ábra. Vanádiumra vonatkoztatott koncentrációarányok eloszlása és összehasonlítása szén és olaj tüzelőanyag-bázisra épült amerikai területek átlagos koncentrációviszonyaival (tömör, illetve üres négyszög)

## 5.2. Orvosbiológiai alkalmazások

Az emberi vért, szöveteket, testnedveket és hajat alkotó elemek koncentrációinak megváltozása számos fiziológiai és patológiai folyamattal kapcsolatos, így azok tanulmányozása napjaink fontos kutatási területét képezi. Ezen kutatási területek eredményei alapján várható, hogy a közeljövőben az emberi szervezetben jelen levő nyomelemek meghatározása és ellenőrzése fontos szerepet fog ját-



szani az emberi betegségek feltárásának és kezelésének mindennapos gyakorlatában.

Az élő anyagot alkotó elemeket általában a fő alkotók, a létfontosságú nyomelemek és a mérgező elemek csoportjába sorolják. A fő alkotók csoportjába tartoznak a H, C, N, O, Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, míg a F, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Sn, I létfontosságú nyomelemnek tekintendő. Néhány szerző más nyomelemek fontosságát is hangsúlyozza. A létfontosságú nyomelemek a fehérjék és az enzimszisztemek kulcsszereplői. Az élőlények, így az ember normális életműködéséhez szükséges különböző nyomelemekre nagyon szűk koncentráció intervallumok adottak: nyomelemhiány és -többlet egyaránt számos rendellenességhez vezethet. Emiatt vált a nyomelem-analitika az orvostudomány fontos kutatási és diagnosztikai eszközévé. Néhány más elem, mint például a Be, Hg, Pb, U és a transzurán elemek már igen alacsony koncentrációban is mérgezőek.

A H, C, N, O, Na főelemektől és a mérgező Be-től eltekintve az élő anyag összes többi alkotóeleme a szükséges kimutathatósági határral analizálható a PIXE-módszer segítségével. A mikroszkopos további lehetőséget jelent a lokális hatások mikroszkálán történő megfigyelésére, egészen az egyes sejt méretéig.

Tekintettel a vizsgálandó orvosi biológiai problémák sokféleségére, a PIXE-analízis során speciális minták sokasága fordulhat elő. Három fontos csoporttal foglalkozunk, a vér- a szövet- és hajminták csoportjával.

Diagnosztikai felhasználhatóság szempontjából a vér nyomelem-analízise a különböző egyedektől vett vérmintákat alkotó elemek koncentrációinak erős változása révén központi fontosságú. Ugyanazon személy teljes vérén, vérszérumán és plazmáján végzett összehasonlító mérések specifikusabbá teszik a diagnózist, és lehetőséget adnak a vér összetételében végbement változást okozó különböző folyamatok mechanizmusának tisztázására.

Különös fontossága van az emberi és állati szövetekben az alkotóelemek koncentrációi meghatározásának, néhány elem különböző szervekben rosszindulatú betegségek és más rendellenességek esetén történő felhalmozódásának jól ismert hatása miatt. Pl. a májfunkció-elváltozások esetében abnormális koncentrációk jelennek meg a májszövetmintában, cukorbetegségeknél a lépben és a májban található eltérés a normálistól [186].



A hajanalízis egyedülálló diagnosztikai értékű eszköznek tekinthető az orvostudományban, ha a külső hatásoktól pl. mosás, külső szennyeződések megfelelő eljárással meg lehet szabadulni. Napjaink analitikai módszereivel egy hajmintában a fő alkotóelemeken kívül több mint húsz nyomelem azonosítható a 0,1-től 100 ppm-ig terjedő koncentrációtartományban. A hajmintán hosszmenti elemeloszlásokra vonatkozó finom feloldású mérések végezhetők, a hajmintát a PIXE-méréseknél tipikusan használt kis átmérőjű protonnyalábon keresztül kis hosszmenti lépésekben elmozgatva. Ezzel további információ nyerhető az elváltozás történetére. Az elemi összetétel hosszmenti változása összefügg a vizsgált elem múltbeli anyagcsere-változásával. Ily módon a vizsgált személyre ható környezeti hatások, a nehézfémmergezések, a táplálkozásban bekövetkező és fiziológiai változások könnyen követhetők az idő függvényében.

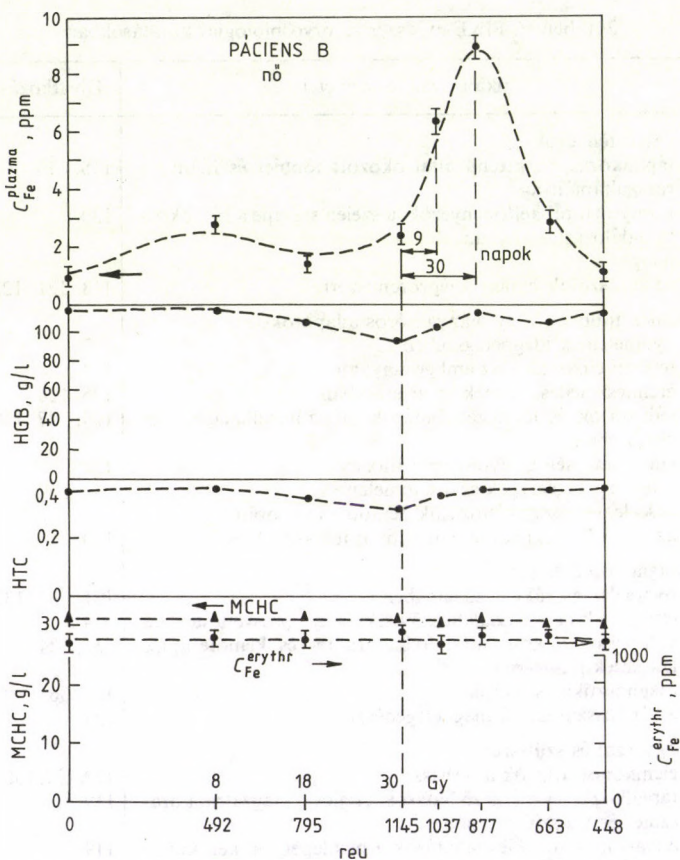
A vizsgált területek és válogatott közlemények listáját adja a 2. táblázat.

Az orvosbiológiai minták sokfélesége miatt számos fizikai és kémiai módszert dolgoztak ki az eredeti minták homogenizálására, porítására és egyes elemek bekoncentrálására. Égetési eljárásokat alkalmaznak annak érdekében, hogy a fő alkotóelemektől megszabaduljanak. A mintaelőkészítés során rendkívüli gondot kell fordítani arra, hogy elkerülhető legyen a minta szennyeződése és az elemvesztés. A mintakészítési technikákkal részletesen foglalkozik a [79] tanulmány.

A PIXE-módszer szerteágazó orvosbiológiai alkalmazásai közül saját vizsgálataink egyikét mutatjuk be példaként, amelyben kobaltbesugárzási terápiának alávetett rákos betegek vérében feltételezett, a csontvelő sugárterhelését esetleg követő elemi koncentrációváltozásokat igyekeztünk kimutatni. Míg azokban az esetekben, amikor olyan betegek vérért vizsgáltuk, akiknek a csontvelőjét csak korlátozott területen sugározták be, a nyomelemek koncentrációjában nem sikerült szignifikáns változást megfigyelnünk [135], addig újabb méréseinkben sikerült kimutatni, hogy kiterjedt területeket terhelő besugárzási mezők alkalmazásának hatására a vérplazma normálisan igen alacsony vaskoncentrációja kifejezett emelkedést mutatott az idő, azaz a teljes dózis, illetve a tényleges biológiai hatás (reu) függvényében [184]. A 10. ábrán a PIXE-vel meghatározott plazmabeli vaskoncentráció van feltüntetve az orvosi laboratóriumi vizsgálatokból nyert hemoglobinnal,

## 2. táblázat. PIXE-módszer az orvosi biológiai kutatásokban

Az alkalmazás fő területei	Hivatkozások
<b>Környezeti tényezők</b>	
— táplálkozás; az étrend által okozott többlet és hiány, a rossz tápláltság	118, 119
— környezeti rákkeltő tényezők, a szelén szerepe a rák okozta halálozási arányban	120
— mérgezés	
— az aeroszokok hatása a légzőrendszerre	113, 121, 122
<b>Az elemek többlete vagy hiánya kóros állapotokban</b>	
— nyomelemek idegbetegségben	123
— területi eloszlások az emberi agyban	124
— érlelmeszedés, elemek az artériákban	125, 126
— változások és lokalizált hatások májszövetelhalásban és cirrózisban	124, 127, 128
— cukorbetegség és nyomelemlváltozás	129
— a fertőző betegségek és a nyomelemek	
— veseelégtelenség, változások hemodialízis során	
— az elemi korrelációk diagnosztikai felhasználása	130
<b>Rákdiasznosztika és terápia</b>	
— nyomelemek rákos szövetekben	131, 132, 133
— elemeloszlás rosszindulatú szövetekben és vörösvértestekben	134
— változások a koncentrációkban radio- és kemoterápiás kezelések hatására	135, 184
— diagnosztika és terápia	16, 136
— a vér rosszindulatú megbetegedései	133
<b>Nőgyógyászat és szülészet</b>	
— elemkoncentrációk a terhesség során	129, 137, 138, 185
— táplálkozási és mérgező hatások a fejlődő magzatra, koraszülés és kis születési súly	119
— anya—magzat kölcsönhatások a méhlepényen keresztül	119
— cukorbeteg terhessege	129
— elemek a colostrumban és az anyatejben	119, 139
— nyomelemek a hajban a terhesség alatt	119
<b>Fogászat</b>	
— a fogzománc és -cement szerkezete	140, 141, 142
<b>Hajanalízis</b>	
— az események követése hosszirányú letapogatással	143, 191
— nyomelemlvándorlás vizsgálata laterális letapogatással	144, 145
— rákkal kapcsolatos nyomelemek a hajban	146
— a hajanalízis megbízhatósága	143, 147



10. ábra. A plazma PIXE-vel meghatározott vaskoncentrációja, az orvosi laboratóriumi vizsgálatokból nyert hemoglobin, hematokrit és átlagos korpuszkuláris hemoglobin koncentrációjával együtt

hematokrit- és átlagos korpuszkuláris hemoglobinkoncentrációval együtt. A plazma vaskoncentrációjában jelentkező prompt és késleltetett növekedés, majd az azt követő regenerálódás szembetűnő. Nyilakkal az egészséges esetekre vonatkozó tipikus adatokat jelöltük, a függőleges szaggatott egyenes a besugárzási terápiai periódus végét jelzi.



3. táblázat. PIXE-módszer más tudományágakban

Az alkalmazás fő területei	Hivatkozások
Anyagtudományok, anyagvizsgálat	
— felületi rétegek szilíciumalapon	148, 149
— felületi oxidrétegek	59
— mélységi profil PIXE-meghatározása	60, 61
— idegen atom elhelyezkedése a kristályrácsban, PIXE- és channeling mérésekből	150, 151
— sputtering hozam mérések	
— plazmakisülésekből lerakódó szennyezők magfúziós berendezésekben	153, 154
— üvegszigetelők analízise	155
— kenőolajok analízise	156
Környezetkutatás	
— nyomelemek vízmintákban	157, 158
— lebegő szemcsék folyókban, tavakban és tengerekben	159, 160, 161
— hőerőművek emissziója a fák évgyűrűinek tanulmányozása alapján	162
— nyomelemek a szénben	163
Régészeti kutatások	
— történelmi dokumentumok tanulmányozása PIXE-módszerrel (papír és tinta)	164, 165
— cserépedények és obszidiánszerszámok eredetének vizsgálata	166, 167
— üvegek színezői	168
— érmék elemanalízise	169
— ékszerhamisítás elemkoncentráció alapján történő kimutatása	170
— PIXE-módszerrel analizált múmiacsontok	171
Geológiai kutatások	
— ásványminták fő- és nyomelemei	172, 173
— a kőzetképződés tanulmányozása elemanalízis segítségével	
— a naprendszer vizsgálata a meteoritok és a kozmikus por analízise alapján	174, 175
— nyomelemek holdkőzetekben	176
Vegyes alkalmazások	
— törvényszéki tudományok	177

### 5.3. További alkalmazások

A PIXE alkalmazásainak többsége az aeroszolok és az orvosi-biológiai kutatások területére koncentrálódik, de sok más területen is növekvő érdeklődés mutatkozik a módszer iránt. Anélkül, hogy szisztematikus leírást adnánk azokról a területekről, ahol a PIXE új lehetőségekkel egészíti ki a konvencionális módszereket, a 3. táblázatban bemutatjuk a sikeres alkalmazások egy sorozatát.

Magunk is végeztünk méréseket mezőgazdasági (talaj, növényi levél [180]), élelmiszer-ipari (tejpör, porpaprika [181]) és más min-tákon.

Az analitikai folyamat szempontjából a fenti alkalmazási példákban a vastag céltárgy használata jellemző, kivéve az aeroszol és a víz esetét. Ez azt is jelenti, hogy a módszer rendszeres használatának bevezetésénél a vastag céltárgy kalibrációs faktorokat, amelyek tartalmazzák a mátrixeffektusra és a másodlagos gerjesztésekre vonatkozó korrekciókat, egy kalibrációs méréssorozat keretében meg kell határozni, vagy a korább említett módon számolni kell. Sok esetben a PIXE olyan anyagon végezhető el, amely eredeti formában van; nincs szükség mintapreparálásra (anyagtudományok, archeológia). A roncsolásmentesség lehetővé teszi értékes archeológiai tárgyak analizisét is. Mikroszondával speciális mikroszkopikus skálájú szerkezeti effektusok is megfigyelhetők.

## 6. Összefoglalás

A töltött részecskével indukált röntgenemissziós módszer napjainkra olyan szintre jutott, ahol az alapvető folyamatok tisztázottak, a műszerezettség megoldott, a kalibrációs és spektrumkiértékelő módszerek rendelkezésre állnak. Gyorsítólaboratóriumokban világszerte számos PIXE-csoport dolgozik.

Azokon az alkalmazási területeken, ahol a módszer előnyös tulajdonságai a legjobban érvényesülnek, a PIXE megtalálja helyét napjaink műszeres analitikai módszereinek sorában, és számos területen új eredményekkel egészíti ki az elemi összetétel érzékeny, multielemes meghatározására alapozott interdiszciplináris kutatásokat.

Hazánkban PIXE analitikai vizsgálatokat két csoport végez. Saját vizsgálatainkra a szövegben több helyen hivatkoztunk. A budapesti műhely (KFKI) speciális területeken elvégzett kutatásairól a [192—194] közlemények adnak számot.



## 7. Irodalomjegyzék

1. J. FOLKMAN: J. Phys. E. Sci. Instr. **8** (1975) 429.
2. S. A. E. JOHANSSON—T. B. JOHANSSON: Nucl. Instr. Meth. **137** (1976) 473.
3. J. LEROUX—T. P. THINK: Revised Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients. Corporation Scientifique Claisse, Inc., Quebec, 1977.
4. Silicon (Li) X-Ray Detectors in "EG&G ORTEC Instruments for Research and Applied Science" Catalog, 1979.
5. R. K. GARDNER—T. J. GRAY: Atomic Data and Nuclear Data Tables **21** (1978) 515.
6. T. L. HARDT—R. L. WATSON: Atomic Data and Nuclear Data Tables **17** (1976) 107.
7. K. ISHII—S. MORITA: Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 57.
8. M. AHLBERG—G. JOHANSSON—K. MALMQUIST: Nucl. Instr. Meth. **131** (1975) 377.
9. BORBÉLY-KISS I. és mtsai.: ATOMKI Report X/6 (1983).
10. K. G. MALMQUIST—E. KARLSSON—K. R. AKSELSSON: Nucl. Instr. Meth. **192** (1982) 523.
11. X. ZENG—X. LI: Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 99.
12. A. KATSANOS—A. XENOULIS—A. HADJANTONIOU—R. W. FINK: Nucl. Instr. Meth. **137** (1976) 119.
13. A. H. KHAN—M. KHALIQUZZAMAN—M. HUSAIN—M. ABDULLAH A. A. KATSANOS: Nucl. Instr. Meth. **165** (1979) 253.
14. J. RAISANEN—A. ANTILA: Nucl. Instr. Meth. **196** (1982) 489.
15. A. ANTILA—J. RAISANEN—R. LAPPALAINEN: Nucl. Instr. Meth. **B12** (1985) 245.
16. B. HIETEL—F. SCHULZ—K. WITTMACK: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 343.
17. D. VAUGHAN: Energy Dispersive X-Ray Microanalysis. An Introduction. KeVex Corporation, Foster City, California, 1983.
18. F. BOSCH et al.: Nucl. Sci. Appl. **1** (1980) 1.
19. H. Koyama-Ito—L. GRODZINS: Nucl. Instr. Meth. **174** (1980) 331.
20. P. W. HAWKES: Quadrupoles in Electron Lens Design. Academic Press, New York, London, 1970.
21. A. D. DYMNIKOV—T. FISHKOVA—S. YA. YAVOR: Sov. Phys. Techn. Phys. **10** (1965) 340.

22. J. A. COOKSON—F. D. PILLING: Report AERE-R 6300 (1970).
23. F. WATT—G. W. GRIME—G. D. BLOWER—J. TAKACS: IEEE Trans. on Nucl. Sci. **NS-28**, No. 2 (1981) 1413.
24. G. BONANI—M. SUTER—H. JUNG—C. STROLLER—W. WOLFLI: Nucl. Instr. Meth. **157** (1978) 55.
25. R. NOBILING et al.: in Proc. 1st Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Lund, 1976. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. Nucl. Instr. Meth. **142** (1977) 49.
26. W. M. AUGUSTYNIAK—D. BETTERIDGE—W. L. BROWN: Nucl. Instr. Meth. **149** (1978) 665.
27. T. A. CAHILL: Ann. Rev. Nucl. Part. Sci. **30** (1980) 211.
28. K. TRAXEL—U. WATJEN: Particle Induced X-Ray Emission Analysis (PIXE) of Aerosols in Physical and Chemical Characterisation of Individual Airborne Particles. Ed.: K. R. SPURNY. Ellis Horwood Limited Publishers, Chichester, 1986.
29. K. TRAXEL: Nucl. Instr. Meth. **A268** (1988) 567.
30. G. W. GRIME—J. TAKACS—F. WATT: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 589.
31. E. KOLTAY—GY. SZABÓ: Nucl. Instr. Meth. **35** (1965) 88.
32. G. I. JOHANSSON—J. PALLON—K. G. MALMQUIST—K. R. AKSELSSON: in Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. Nucl. Instr. Meth. **181** (1981) 81.
33. K. R. AKSELSSON—S. A. E. JOHANSSON—T. B. JOHANSSON: in X-Ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples. Ed.: T. G. DZUBAY. Ann Arbor Science Publ. Inc., Ann Arbor, 1977. p. 175.
34. W. MAENHAUT—M. RAEMDONCK: Nucl. Instr. Meth. **B1** (1984) 123.
35. I. BORBÉLY-KISS—E. KOLTAY—S. LÁSZLÓ—GY. SZABÓ—L. ZOLNAI: Nucl. Instr. Meth. **B12** (1985) 496.
36. J. L. CAMPBELL—J. A. COOKSON: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 185.
37. G. BASBAS—W. BRANDT—R. LAUBERT: Phys. Rev. **A17** (1978) 1655.
38. W. BRANDT—G. LAPICKI: Phys. Rev. **A20** (1979) 465.
39. W. BRANDT—G. LAPICKI: Phys. Rev. **A23** (1981) 1717.
40. O. BENKA—A. KROFF: At. Data and Nucl. Data Tables **22** (1978) 219.
41. J. S. LOPES—A. P. JESUS—S. C. RAMOS: Nucl. Instr. Meth. **164** (1978) 219.
42. A. P. JESUS—T. M. PINHEIRO—I. A. NIZA—J. P. RIBEIRO—J. S. LOPES: Nucl. Instr. Meth. **B15** (1986) 595.
43. M. O. KRAUSE: J. Phys. Chem. Ref. Data **8** (1979) 307.
44. I. H. SCOFIELD: At. Data and Nucl. Data Tables **14** (1974) 121.
45. M. D. R. KHAN—M. KARIMI: X-Ray Spectrometry **9** (1980) 32.
46. J. PALINKAS—B. SCHLENK: Nucl. Instr. Meth. **169** (1980) 493.
47. E. C. MONTENEGRO—A. OLIVER—F. ALDAPE: Nucl. Instr. Meth. **B12** (1985) 453.
48. V. MCMASTER—M. DELGRANDE—J. MALLETT—J. HUBBEL: University of California Report UCRL—50174 (1969).
49. E. C. MONTENEGRO—G. B. BAPTISTA—P. W. E. P. DUARTE: Atomic Data and Nuclear Data Tables **22** (1978) 131.
50. M. R. KHAN: Appl. Phys. Lett. **33** (1978) 676.



51. H. C. KAUFMANN—J. STEENBLIK: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 198.
52. W. REUTER—A. LURIOX—F. CARDONE—J. F. ZIEGLER: J. Appl. Phys. **46** (1975) 3194.
53. B. VAN OYSTAEYEN—G. DEMORTIER: Nucl. Instr. Meth. **215** (1983) 299.
54. F. W. RICHTER—U. WATJEN: in Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. Nucl. Instr. Meth. **181** (1981) 189.
55. Z. SMIT—M. BUDNAR—V. CINDRO—M. RAVNIKAR—V. RAMSAK: Nucl. Instr. Meth. **B4** (1984) 114.
56. Z. SMIT—M. BUDNAR—V. CINDRO—M. RAVNIKAR—V. RAMSAK: Nucl. Instr. Meth. **228** (1985) 484.
57. M. AHLBERG—R. AKSELSSON: Proton Induced X-Ray Emission in the Trace Analysis of Human Tooth Enamel and Dentin, Lund 7512 (1975).
58. M. A. ESPALDIZA—G. MADURGA—J. C. SOARES: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 446.
59. J. RICKARDS: Nucl. Instr. Meth. **B12** (1985) 269.
60. J. VÉGH et al.: Nucl. Instr. Meth. **153** (1978) 553.
61. I. BRISSAUD—J. P. FRONTIER—P. REGNIER: Nucl. Instr. Meth. **B12** (1985) 235.
62. P. VAN ESPEN—H. NULLENS—F. ADAMS: Nucl. Instr. Meth. **145** (1977) 579.
63. G. I. JOHANSSON: X-Ray Spectrom. **11** (1982) 194.
64. E. CLAYTON: Nucl. Instr. Meth. **218** (1983) 541.
65. E. BOMBELKA—W. KOENIG—F. W. RICHTER—U. WATJEN: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 21.
66. L. ZOLNAI—GY. SZABÓ: Nucl. Instr. Meth. **B34** (1988) 118.
67. GY. SZABÓ—L. ZOLNAI: Nucl. Instr. Meth. **B36** (1989) 88.
68. U. WATJEN: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 29.
69. R. P. H. GARTEN—K. O. GROENEVELD—K. H. KOENIG—FRESENIUS Z.: Anal. Chem. **307** (1981) 97.
70. L. E. CARLSSON: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 206.
71. P. S. Z. ROGERS—C. J. DUFFY—T. M. BENJAMIN: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 133.
72. E. BOMBELKA—F. W. RICHTER—H. RIES—U. WATJEN: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 296.
73. J. A. COOPER: Nucl. Instr. Meth. **106** (1973) 525.
74. J. V. GILFRICH—P. G. BURKHALTER—L. S. BIRKS: Anal. Chem. **45** (1973) 2002.



75. M. S. AHLBERG—F. C. ADAMS: *X-Ray Spectrom.* **7** (1978) 33.
76. V. VALKOVIC et al.: *Nucl. Instr. Meth.* **114** (1975) 573.
77. I. BORBÉLY-KISS et al.: *Physica Scripta* **37** (1988) 299.
78. XIN-PEI MA—G. R. PALMER—J. D. MACARTHUR: in *Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. *Nucl. Instr. Meth.* **B22** (1987) 49.
79. V. VALKOVIC: *Sample preparation techniques in trace element analysis by X-ray emission spectroscopy*. IAEA-TECDOC-300. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1983.
80. R. VAN GRIEKEN: *Analytica Chimica Acta* **143** (1982) 3.
81. *Proc. 1st Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Lund, 1976. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. *Nucl. Instr. Meth.* **142** (1977) 1.
82. *Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications*, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. *Nucl. Instr. Meth.* **181** (1981) 1.
83. *Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. *Nucl. Instr. Meth.* **B3** (1984) 1.
84. *Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications*, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. *Nucl. Instr. Meth.* **B22** (1987) 1.
85. J. W. WINCHESTER: in *Proc. 1st Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Lund, 1976. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. *Nucl. Instr. Meth.* **142** (1977) 85.
86. J. W. WINCHESTER: in *Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. *Nucl. Instr. Meth.* **181** (1981) 367.
87. R. E. VAN GRIEKEN et al.: *Atmospheric Environment* **10** (1976) 571.
88. F. ADAMS—M. VAN CRAEN—P. VAN ESPEN—D. ANDREUZZI: *Atmospheric Environment* **14** (1980) 879.
89. J. W. WINCHESTER: in *Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. *Nucl. Instr. Meth.* **B3** (1984) 455.
90. M. DARZI: in *Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. *Nucl. Instr. Meth.* **181** (1981) 359.
91. J. P. QUISEFIT—G. ROBAYE—P. ALOUPOGIANNIS—J. M. DELBROUK HABARU—I. ROELANDTS: in *Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. *Nucl. Instr. Meth.* **B22** (1987) 301.
92. C. Q. ORSINI—P. A. NETTO—M. H. TABACNICKS: in *Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. *Nucl. Instr. Meth.* **B3** (1984) 462.
93. R. A. ELDERED—T. A. CAHILL—P. J. FEENEY: in *Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. *Nucl. Instr. Meth.* **B22** (1987) 289.

94. B. A. BODHAINE—J. J. DELUISE—J. C. HARRIS—P. HOUMERE—S. BAUMAN: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 241.
95. E. SVIETLICKI—H. C. HANSSON—B. G. MARTINSSON: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 264.
96. M. OBLAD—E. SELIN: Physica Scripta **32** (1985) 462.
97. S. AMEMIYA et al.: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 516.
98. E. S. GLADNEY—J. A. SMALL—G. E. GORDON—W. H. ZOLLER: Atmospheric Environment **10** (1976) 1071.
99. K. R. SPURNY: Physical and Chemical Characterisation of Individual Airborne Particles. Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1986.
100. H. J. ANNEGARN—T. A. CAHILL—J. P. F. SELLSHOP—A. ZUCCHIATTI: Physica Scripta **37** (1988) 282.
101. P. METTERNICH et al.: in Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. Nucl. Instr. Meth. **181** (1981) 331.
102. H. O. LANNEFORS—T. B. JOHANSSON—L. GRANAT—B. RUDELL: in Proc. 1st Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Lund, 1976. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. Nucl. Instr. Meth. **142** (1977) 105.
103. P. METTERNICH—H. W. GEORGII—K. O. GROENEVELD: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 475.
104. M. OBLAD—E. SELIN: Atmospheric Environment **20** (1986) 1419.
105. R. A. ELRED—T. A. CAHILL—L. L. ASHBAUGH—J. S. NASSTROM: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 479.
106. K. A. RAHN: Atmospheric Environment **15** (1981) 1457.
107. K. A. RAHN—D. H. LOEWENTHAL: Science **23** (1984) 132.
108. H. LANNEFORS—H. C. HANSSON—L. GRANAT: Atmospheric Environment **17** (1983) 87.
109. S. E. BAUMAN—R. FERREK—E. T. WILLIAMS—H. L. FINSTON: in Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. Nucl. Instr. Meth. **181** (1981) 411.
110. K. G. MALMQVIST—G. I. JOHANSSON—M. BOHGARD—K. R. AKSELSSON: in Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. Nucl. Instr. Meth. **181** (1981) 465.
111. K. G. MALMQVIST: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 529.
112. H. J. ANNEGARN—A. ZUCCHIATTI—J. P. L. SELLSHOP—P. BOOTH-JONES: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 325.



113. Particle Size Analysis in Estimating the Significance of Airborne Contamination. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1978.
114. D. Y. H. PUI: *Physica Scripta* **37** (1988) 252.
115. K. R. AKSELSSON: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. *Nucl. Instr. Meth.* **B3** (1984) 425.
116. V. A. MARPLE—K. WILLECKE: *Atmospheric Environment* **10** (1976) 891.
117. H. J. ANNAGARN—T. A. CAHILL—J. P. F. SELLSHOP—A. ZUCCHIATTI: *Physica Scripta* **37** (1988) 282.
118. M. BARRETTE et al.: *J. Radional. Chem.* **52** (1979) 153.
119. G. S. HALL—N. ROACH—M. NAUMANN—U. SIMMONS: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. *Nucl. Instr. Meth.* **B3** (1984) 332.
120. V. VALKOVIC: in Proc. 1st Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Lund, 1976. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. *Nucl. Instr. Meth.* **142** (1977) 151.
121. R. L. WALTER—R. D. WILLIS—W. F. GUTKNECHT—R. W. SHAW: in Proc. 1st Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Lund, 1976. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. *Nucl. Instr. Meth.* **142** (1977) 181.
122. J. W. WINCHESTER—D. L. JONES—MU-TIAN BI: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. *Nucl. Instr. Meth.* **B3** (1984) 360.
123. H. A. VAN RINSVELT et al.: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. *Nucl. Instr. Meth.* **B3** (1984) 377.
124. W. MEANHAUT—J. VANDENHAUTE—H. DUFLOU—J. DE REUCK: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. *Nucl. Instr. Meth.* **B22** (1987) 138.
125. M. SIMONOFF—Y. LABADOR—G. N. SIMONOFF—P. BESSE—C. CONRI: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. *Nucl. Instr. Meth.* **B3** (1984) 368.
126. T. CICHOCKI et al.: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. *Nucl. Instr. Meth.* **B22** (1987) 210.
127. D. HECK—A. OCHS—A. KLEMPNOW—K. P. MAYER—C. KRATT: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. *Nucl. Instr. Meth.* **B22** (1987) 196.
128. F. WATT—G. W. GRIME—J. TAKACS—D. T. J. VAUX: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. *Nucl. Instr. Meth.* **B3** (1984) 599.
129. S. GÖDÉNY—I. BORBÉLY-KISS—E. KOLTAY—S. LÁSZLÓ—GY. SZABÓ: *Int. J. of Gynecology and Obstetrics* **24** (1986) 201.
130. H. A. VAN RINSVELT—R. D. LEAR—F. ADAMS: in Proc. 1st Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Lund, 1976. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. *Nucl. Instr. Meth.* **142** (1977) 171.



131. E. JOHANSSON—U. LINDH—H. JOHANSSON—C. SUNDSTRÖM: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 179.
132. M. UDA—K. MEADA—Y. SASA—H. KUSUYAMA—Y. YOKODE: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 184.
133. G. WEBER et al.: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 326.
134. E. JOHANSSON—U. LINDH: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 637.
135. E. PINTYE et al.: *Strahlentherapie* **158** (1982) 739.
136. P. J. CHANG et al.: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 388.
137. I. BORBÉLY-KISS et al.: *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* **83/1**, (1984) 175.
138. S. GÖDÉNY—I. BORBÉLY-KISS—E. KOLTAY—S. LÁSZLÓ—GY. SZABÓ: *Int. J. of Gynecology and Obstetrics* **24** (1986) 191.
139. P. M. PARR: *IAEA Bulletin* **25** No 2 (1983).
140. H. J. ANNAGARN et al.: in Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. Nucl. Instr. Meth. **181** (1981) 323.
141. M. A. CHAUDHRI—T. AINSWORTH: in Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. Nucl. Instr. Meth. **181** (1981) 333.
142. M. A. CHAUDHRI: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 643.
143. J. BACSO—L. SARKADI—E. KOLTAY: *Int. J. of Appl. Rad. and Isotopes* **33** (1982) 5.
144. A. J. J. BOS—C. C. A. H. VAN DET STAP—V. VALKOVIC—R. D. VIS—H. VERHEUL: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 654.
145. N. LIMIC—V. VALKOVIC: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 163.
146. X. ZENG: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 172.
147. V. VALKOVIC—N. LIMIC: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 159.

148. R. MANN—C. BAUER—P. GIPPER—W. RUDOLPH: *J. of Rad. Chem.* **50** (1979) 217.
149. F. M. EL-ASHRY et al.: in *Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. *Nucl. Instr. Meth.* **B22** (1987) 450.
150. K. H. ECKER: in *Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. *Nucl. Instr. Meth.* **B3** (1984) 283.
151. R. S. BHATTACHARYA—P. P. PRONKO: *Appl. Surface Sci.* **18** (1984) 1.
152. J. RAISANEN: in *Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. *Nucl. Instr. Meth.* **B22** (1987) 442.
153. S. AMEMIYA et al.: in *Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. *Nucl. Instr. Meth.* **B3** (1984) 549.
154. B. L. DOYLE—L. T. MCGARTH—A. E. PONTAU: in *Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. *Nucl. Instr. Meth.* **B22** (1987) 34.
155. I. BORBÉLY-KISS et al.: *J. of Radioanal. and Nucl. Chem.* **92/2** (1985) 391.
156. B. BABINSKI—M. GOCLOWSKI—M. JASKOLA—M. KUCHARSKI—L. ZEMLO: in *Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. *Nucl. Instr. Meth.* **181** (1981) 523.
157. K. M. VARIER—G. K. MEHTA—S. SEN: in *Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. *Nucl. Instr. Meth.* **181** (1981) 217.
158. R. CECCHI—G. GHERMANDI—G. CALVELLI: in *Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. *Nucl. Instr. Meth.* **B22** (1987) 460.
159. W. C. BURNETT—G. T. MITCHUM: in *Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. *Nucl. Instr. Meth.* **181** (1981) 231.
160. K. MAEDA—Y. SASA—M. MAEDA—M. UDA: in *Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. *Nucl. Instr. Meth.* **B22** (1987) 456.
161. J. KLEINER—G. LINDNER—E. RECKNAGEL—H. H. STABEL: in *Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. *Nucl. Instr. Meth.* **B3** (1984) 553.
162. M. NAGJ—J. INJUK—V. VALKOVIC: in *Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications*, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. *Nucl. Instr. Meth.* **B22** (1987) 465.



163. J. R. CHEN et al.: in Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. Nucl. Instr. Meth. **181** (1981) 151.
164. B. H. KUSKO—R. N. SCHWAB: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 401.
165. B. H. KUSKO—T. A. CAHILL—R. A. ELDRED—R. N. SCHWAB: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 689.
166. P. FONTES et al.: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 404.
167. P. DUERDEN—J. B. BIRD—E. CLAYTON—D. D. COHEN—B. F. LEACH: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 419.
168. S. J. FLEMING—C. P. SWANN: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 411.
169. Z. SMIT—P. KOS: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 416.
170. G. DEMORTIER—B. VAN OYSTAEYEN—A. BOULLAR: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 399.
171. M. CHOLEWA et al.: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 423.
172. K. G. MALMQVIST—H. BAGE—L. E. CARLSSON—K. KRISTIANSSON—L. MALMQVIST: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 386.
173. L. E. CARLSSON—K. R. AKSELSSON: in Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. Nucl. Instr. Meth. **181** (1981) 531.
174. D. S. WOOLUM et al.: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 376.
175. R. D. VIS—C. C. A. H. VAN DER STAP—D. HEYMAN: in Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds: H. VAN RINSVELT—S. BAUMAN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. Nucl. Instr. Meth. **B22** (1987) 380.
176. H. BLANK—A. EL CORESY—J. JANICKE—R. NOBILLING—K. TRAXEL: in Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. MARTIN. Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 681.



177. S. SEN et al.: in Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Lund, 1980. Ed.: S. A. E. JOHANSSON. Nucl. Instr. Meth. **181** (1981) 517.
178. V. A. DUTKIEWICZ—P. P. PAREKH—L. HUSAIN: Atmospheric Environment **21** (1987) 1033.
179. BORBÉLY-KISS I.—KOLTAY E.—MÉSZÁROS E.—SZABÓ GY.: Időjárás **93** (1989) 36.
180. PANKOTAI M.—BORBÉLY-KISS I.—KOLTAY E.—SZABÓ GY.: Hajtatás Korai Termesztés ISSN01 39—0945.
181. SZABÓ S. A.—BORBÉLY-KISS I.—KISPÉTER J.—KOLTAY E.: Élelmiszervizsgálati Közlemények **36** (1990) 39.
182. SZABÓ GY.—BORBÉLY-KISS I.—KOLTAY E.—LÁSZLÓ S.—MÉSZÁROS A.: in Fizikai módszerek az emberi környezet kutatásában és védelmében. Szerk.: BERÉNYI D. Az atomenergia és magkutató újabb eredményei. 5. kötet. Szerk.: KOLTAY E. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1987, 62. old.
183. I. BORBÉLY-KISS—E. KOLTAY—E. MÉSZÁROS—GY. SZABÓ: in Proc. of the Twelfth Int. Conf. on Atmospheric Aerosols and Nucleation. Vienna, 1988. Eds: E. P. WAGNER—G. VALI. Lecture Notes in Physics. vol. 309. Springer-Verlag, Berlin, 1988, p. 279.
184. I. BORBÉLY-KISS—E. KOLTAY—GY. SZABÓ—É. PINTYE—E. GROSKA—A. KISS: Nucl. Instr. Meth. **B49** (1990) 254.
185. S. GÖDÉNY—F. JENEI—GY. SZABÓ—I. BORBÉLY-KISS—E. KOLTAY: in Bayreuther Gespräch 1987. Hrg.: H. WEIDINGER. Münchner Wissenschaftliche Publikationen, 1987, p. 177.
186. FÜLÖP T.: ATOMKI Report X/35 (1987) 128.
187. P. A. YOUNGER—J. A. COOKSON: Nucl. Instr. Meth. **158** (1979) 193.
188. S. A. E. JOHANSSON—J. L. CAMPBELL: PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis. John Wiley, Chichester, 1988, p. 173.
189. K. D. SEVIER: Low Energy Electron Spectrometry. Wiley—Interscience. John Wiley, New York, 1972.
190. H. H. ANDERSEN—J. F. ZIEGLER: The Stopping and Ranges of Ions in Matter Vol. 2. Pergamon Press, New York, 1977.
191. J. F. ZIEGLER—J. P. BIRSACK—U. LITTMARK: The Stopping and Range of Ions in Solids. Vol. 1. Pergamon Press, New York, 1985.
192. L. VARGA—I. DEMETER—Z. SZÓKEFALVI-NAGY: Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 357.
193. L. KESZTHELYI—L. VARGA—I. DEMETER—K. HOLLÓS-NAGY—Z. SZÓKEFALVI-NAGY: Anal. Biochem. **139** (1984) 418.
194. Z. SZÓKEFALVI-NAGY—I. DEMETER—Cs. BAGYINKA—K. L. KOVÁCS: Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. **B22** (1987) 156.



# **Elemanalízis a légköri aeroszol tanulmányozásában**

## **A PIXE-módszer eredményei és perspektívái\***

**Borbélyné Kiss Ildikó, Koltay Ede, Mészáros Ernő,  
Molnár Ágnes, Szabó Gyula**

\* Ez a tanulmány Koltay Ede „Elemental Analysis in Studying Atmospheric Aerosols: Results and Perspectives of PIXE Method” című, az International Journal of PIXE 1. kötetének 93—112. oldalain 1990-ben megjelent munkájának átdolgozott, magyar nyelvű változata. Köszönetet mondunk a World Scientific Publishing Company, Singapore kiadónak azért, hogy a jelen tanulmány megjelentetéséhez hozzájárult.



# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés</b>	<b>123</b>
<b>2. Fő kutatási területek a légköri aeroszolok analitikájában</b>	<b>125</b>
2.1. Természetes aeroszolkomponensek	126
2.1.1. Talajeredetű komponensek	127
2.1.2. Tengeri aeroszolok	129
2.1.3. Növények által kibocsátott biológiai aeroszolok	130
2.1.4. Vulkáni emisszió	131
2.1.5. Homokviharok	131
2.2. Antropogén aeroszolkomponensek	131
2.2.1. Emissziófelmérés	132
2.2.2. A légszennyezés függése a technológiai paramétereiktől	133
2.3. Regionális jellemzők mint az aeroszoltranszport nyomjelzői	135
2.4. Az aeroszol diszperziója és transzportja a forrástól a receptorterületre	137
2.4.1. A légköri diffúzió rövid távú transzportja	138
2.4.2. Trajektóriamodell a nyomelemek hosszú távú transzportjának tanulmányozásához	140
2.4.3. Forrásprofilok aeroszolkoncentrációk időbeli változásából	143
2.4.4. Az aeroszol hosszú távú transzportja az óceán irányába	143
2.5. Északi-sarki aeroszolok	144
2.6. Az aeroszol részecskék klimatikus hatásai	148
<b>3. A légköri aeroszol részecskék hosszú távú megfigyelése</b>	<b>150</b>
<b>4. A PIXE alkalmazhatósága az aeroszolkutatásban</b>	<b>152</b>
<b>5. Irodalomjegyzék</b>	<b>154</b>

## Bevezetés

Az elmúlt évtizedekben megnövekedett érdeklődés szükségessé tette, hogy a légköri aeroszol mennyiségének területi eloszlását, időbeli változását, elemi összetételét, méret szerinti eloszlását és mikroszkopikus képét szisztematikusan vizsgálják.

Az aeroszol részecskék számos, a légkör fizikáját és kémiáját irányító alapvető folyamatban játszanak fontos szerepet. Ezeket a fenti adatok megfigyelése révén ismerhetjük meg. Másrészt a regionális vagy globális skálán megfigyelt levegőszennyezettség a környezetvédelem szempontjából gyakorlati fontosságú tényezővé vált, hosszú távú intézkedéseket, néha azonnali cselekvést sürgetve.

A különböző analitikai jellemzőkkel bíró modern műszeres analitikai módszerek megbízható mérési adatokat szolgáltatnak az aeroszol kutatásához. A legfontosabb, egymással versenyző analitikai technikák, mint például a műszeres neutronaktivációs analízis (INAA), a röntgenfluoreszcencia-analízis (XRF), atomabszorpciós spektrometria (AAS), induktív csatolású plazmaemissziós atomspektroszkópia (ICP-AES), induktív csatolású plazma tömegspektroszkópia (ICP-MS) és a részecskeindukált röntgenemissziós analízis (PIXE) relatív előnyeit és hátrányait az [1] munkában vizsgálták a légköri nyomelemek mérésére való alkalmasságuk szempontjából. A vizsgálatok körének fontos kiterjesztését jelenti az elektronmikroszkopos mikroanalízis (EPMA) [2] alkalmazása.

Ebben a cikkben figyelmünket a PIXE-módszer fenti területen történő alkalmazására összpontosítjuk. Kiemeljük az újabb keletű munkákat, de nem szorítkozunk csak PIXE-vel végzett vizsgálatokra, mivel a legtöbb esetben az egyes vizsgálatok,

többé-kevésbé, az alternatív módszerek többségével elvégezhető. Ezért az aktuális téma a módszertani részletektől függetlenül tárgyalható. A kutatási területek felsorolását azoknak a kérdéseknek a rövid áttekintése követi, amelyek a PIXE aeroszolmérésekhez szükséges műszerezettségével és analitikai sajátosságaival kapcsolatosak.



## 2. Fő kutatási területek a légköri aeroszokok analitikájában

Napjaink légkörkutatásának fő gondja, hogy az emberi tevékenység befolyásolja a légköri részecskék összetételét és mennyiségét regionális, hemiszférikus, sőt globális méretekben is.

A légkörkutatás egyik alapvető feladata a természetes eredetű és az emberi tevékenységnek tulajdonítható (antropogén) légszennyező komponensek arányának megállapítása. Természetes háttérszintnek főleg a talajeredetű szárazföldi és a tengervíz porlasztódásából származó tengeri aeroszokat tekintik. Antropogén tevékenység nélkül a különféle biológiai folyamatokból származó gázokból is jelentős mennyiségű aeroszol részecske képződhet. Az antropogén járulékot a földkéreg és a tengervíz természetes összetételéhez viszonyított dúsulásként kezelik. A járulékos komponens elválasztása az  $EF_{\text{crust}}$ ,  $EF_{\text{sea}}$  dúsulási tényezőkkel végezhető el [3]. Másrészt a részecskék méreteloszlásában megjelenő finom és durva méretfrakció aránya egy területen erősen összefügg az alkotórészek eredetével [4]. Ezért a dúsulási tényező meghatározása integrális és méret szerint elkülönített aeroszol mintákra a különböző forrásokból eredő járulékok elválasztásának szelektív eszközt jelent [5]. Egy adott területen mérhető aeroszol jellemzőit nagymértékben befolyásolja a helyi népsűrűség és energiafogyasztás. A háttér- és települési területek tipikus aeroszol-összetételét részletesen taglalják a [6] cikkben.

A talajeredetű háttér frakció a vulkáni tevékenység [7] és a száraz területeken végbemenő porviharok [8] során időben erősen változik. Meg kell említeni, hogy bizonyos esetekben a kéregeredetű frakció dúsulhat olyan emberi tevékenység következtében létrejövő forrásokból is, mint például a széntüzelés és felszíni bányászat, amelyek a kéregre jellemző összetételűek [9]. A tengerből származó

biológiai eredetű részecskeanyag, és az a rész, amit a trópusi esőerdők növényei bocsátanak ki, számottevő járulékot adnak a természetes aeroszolok teljes mennyiségéhez [10].

Az antropogén kibocsátás főleg szerves tüzelőanyagoknak az energiaiparban és a járművekben történő elégetésével függ össze. Ipari gyártási technológiák (kohászat, hulladékhanyagok újrafeldolgozása) is fontos kibocsátó (emissziós) források [11]. A gyártási technológiákat és az emissziót csökkentő eljárásokat optimalizálni lehet a környezetvédelmi szempontoknak megfelelően. A légkör állapotáról alkotott megbízható kép kialakításához alapvető fontosságúak azok az emisszióelmérések, amelyek egy, a szárazföldi területet lefedő hálórendszer területeleiről adják meg az éves lokális kibocsátásokat [12].

A helyi emisszió, a légtömegek rövid távú [13] és hosszú távú [14] transzportja ki van téve az időfüggő meteorológiai feltételeknek, és olyan légköri folyamatoknak, mint a részecskeaguláció, ülepedés és kondenzáció vagy a gázok adszorpciója. Ezek befolyásolják a receptorhelyen gyűjthető aeroszol minta fizikai és kémiai tulajdonságát. Az integrális és méret szerint elkülönített minták elemösszetétele — amelyek napjaink műszeres analitikai módszereivel mérhetők — a regionális jellemzők [15] és forrásprofilok [16] meghatározásának, továbbá a transzportfolyamatok részletes modellezésének [14] lehetnek alapvető adatai. Külön meg kell említeni az északi-sarki légszennyezés speciális problémáját [17]. Napjainkban az aeroszolnak a klíma megváltoztatásában betöltött szerepe miatt is növekvő érdeklődésre tesz szert [18] a légköri részecskeszennyezők kiterjedt analitikai vizsgálata.

## 2.1. Természetes aeroszolkomponensek

Az a cél, hogy egy adott területen megfigyelt teljes légköri aeroszoltömeg természetes komponenseit megbízhatóan szeparáljuk, elérhető a korszerű receptormodellek által ajánlott statisztikus kiértékelő eljárással. A fent említett dúsulási tényezők csak tájékoztató jelleggel használhatók. Csupán két olyan légköri aeroszolt létrehozó alapvető természetes folyamat létezik — a Földfelszín kopása és a tengerfelszínen végbemenő buborékképződés — amelyek az  $EF_{\text{crust}}$ , illetve  $EF_{\text{sea}}$  dúsulási tényezők egységhez közeli



értékét eredményezik. Mint azt már korábbi kutatások felvetették [3], néhány esetben rendellenesen nagy dúsulási tényezők a természetes és nem az antropogén eredetű forrásnak tulajdoníthatók. Fontos további paraméter a teljes aeroszolemisszióra gyakorolt antropogén hatás becslésére a légköri interferenciafaktor:  $IF$  [19], ezt elemenként a világ összes antropogén emissziójának az összes természetes emisszióhoz viszonyított arányszámaként definiálják. A vizsgált elemekre általános korrelációt találtak a regionális  $EF$  és  $IF$  értékek között különböző helyeken, amely az antropogén emisszió és a légköri készlet közötti kapcsolatot fejezi ki.

A természetes aeroszol komponensek területén végzett vizsgálatok részben a természetes forrásokból eredő légköri emisszió teljes leltárának megszerkesztésére törekсенek. Ilyen alapvető fontosságú információ a légköri transzportfolyamatokra és a teljes légköri cirkulációra vonatkozó modellek érvényességének bizonyítása [20, 21]. Másrészt a különböző természetes források jellemző sajátosságainak és járulékeinak mérése rávilágíthat a fizikai és kémiai folyamatok alapját képező mechanizmusokra.

Az elemanalízis szerepét a természetes aeroszolkibocsátó források általános tulajdonságainak és hatásának jellemzésében néhány alapvető cikk alapján kívánjuk bemutatni.

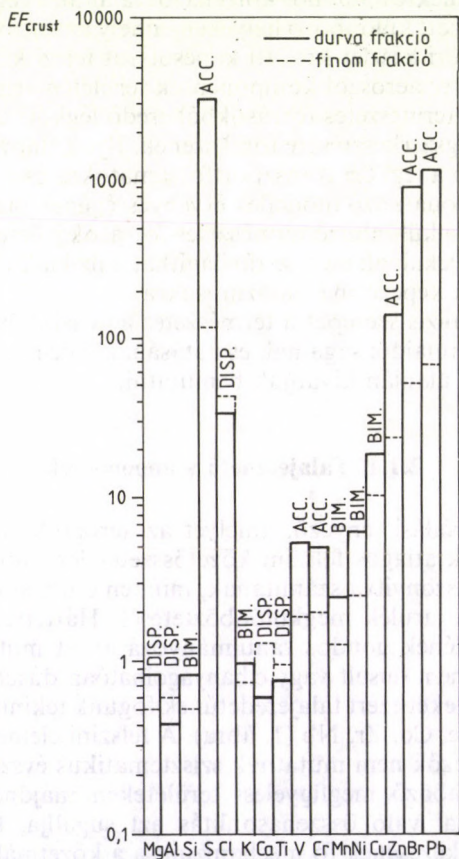
### 2.1.1. Talajeredetű komponensek

A kérgi dúsulási tényező, amelyet az aeroszolösszetevők koncentrációjának átlagos felszíni közetösszetételére vonatkozó adatokhoz [22] viszonyítva számítanak, minden esetben lehetővé teszi a talajeredetű járulék megkülönböztetését. Háttérterületek aeroszol-összetételének gondos tanulmányozása azt mutatta, hogy a legfontosabb nem dúsult vagy elhanyagolhatóan dúsult ( $EF_{\text{crust}} \approx 1$ ) elemek, amelyeket ezért talajeredetűnek fogunk tekinteni, az Al, Si, Sc, Ti, Mn, Fe, Co, Zr, Nb (1. ábra). A felszíni elemekhez tartozó dúsulási tényezők nem mutatnak szisztematikus évszakfüggést, és értékük különböző megfigyelési területeken majdnem ugyanaz. Más adatokkal való összehasonlítás azt sugallja, hogy a földi aeroszol keletkezésének fő mechanizmusa a közetmállás és a diszperzió.

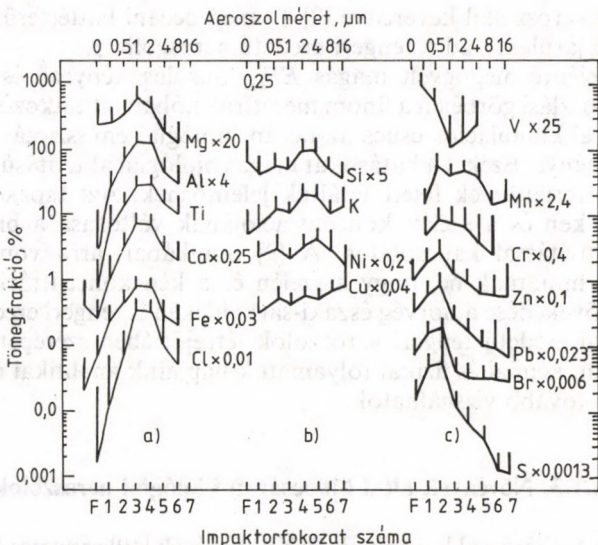
A talajeredetű elemek részecskeméret-eloszlása  $1 \mu\text{m}$  méret felett maximumot mutat (diszperzió) a természetes emissziós folya-



matból való keletkezésüknek megfelelően. Ezt a viselkedést mutatják be a [24] és [25] munkák. A kétféle méreteloszlás megjelenése (1—2  $\mu\text{m}$  részecskeméret feletti és alatti, elkülönülő maximummal rendelkező diszperziós, illetve akkumulációs alak) egy további antropogén forrásból származó járulékot jelez [8] (2. ábra).



1. ábra. PIXE-mérésekből meghatározott földkérgi dúsulási tényezők durva és finom aeroszol méretfrakciókra. A DISP, ACC és BIM rövidítések a méreteloszlási görbék diszperziós, akkumulációs, illetve bimodális jellegére utalnak ([26] nyomán)



2. ábra. PIXE-mérésekből meghatározott aeroszol-méreteloszlások különböző elemekre:

- a) kérgi és tengeri eredetű csoport (diszperziós jelleg);
- b) antropogén eredetű csoport (akkumulációs jelleg);
- c) természetes és antropogén eredetű csoport (bimodális jelleg) ([26] nyomán)

### 2.1.2. Tengeri aeroszolok

A tengervíz dúsulási tényezői, amelyeket a háttérterület tengeri aeroszójában meglévő elemi összetevők koncentrációiból számolnak, azt mutatják, hogy a tengeri sóból származó elemek a Na, Mg, Cl, K, Ca, Br és Sr. Ezek arányát nem befolyásolják a buborékképződési folyamatban feltételezhetően megjelenő frakcionálódási folyamatok [26]; ez az állítás minden részecskeméretre igaz. A kis részecskeméret frakcióban megfigyelt egynél kisebb dúsulási tényező a Cl-ra és a Br-ra a mintavétel során bekövetkező veszteségekkel magyarázható. A tengervíz-eredetű elemek méreteloszlási görbéi diszperziós jellegűek, erős levágással a kis részecske módusnál.

A koncentráció- és méreteloszlási mérések, az egyedi aeroszol részecskék EPMA-módszerrel történő megfigyelésével együtt azt jelzik, hogy szárazföldi eredetű aeroszol frakció — néha tengeri



eredetű aeroszollal keveredve [2] — még óceáni háttérterületen is jelentős járulékot ad a tengeri eredetű aeroszolhoz.

A szelénre megfigyelt magas  $EF_{\text{sea}}$  dúsulási tényező és a kén méreteloszlási görbéjén a finom méretfrakcióban mutatkozó (többletkén) akkumulációs csúcs az óceán biológiai emissziójának következménye. Ezeket a hatásokat magas biológiai aktivitású egyenlítői háttérterületek felett találták jelentősnek. Azt tapasztalták, hogy a kén és a szelén koncentrációjának változása a biológiai produktivitással kapcsolatos. A [9] munkában arra vonatkozó érveket mutatnak be, hogy a szelén és a kén koncentrációjának nyári növekedése a norvég északi-sarkvidéken is tengeri eredetű. A biológiai eredetű tengeri aeroszokok létrejöttében szerepet játszó biológiai, kémiai és fizikai folyamatok napjaink analitikai mérései alapján tovább vizsgálhatók.

### 2.1.3. Növények által kibocsátott biológiai aeroszokok

EPMA-eljárással kombinált PIXE-mérések [10] részletes kísérleti igazolását adták annak a korábbi megfigyelésnek, amely szerint a trópusi esőerdők légköri aeroszokok folyamatos kibocsátásával járulnak hozzá a teljes aeroszolkészlethez. Különös gonddal kell eljárni itt a természetes, biológiai eredetű, kibocsátásnak az antropogén eredetű, erdőtüzekben történő biomasszaégésben emittált aeroszoktól való elválasztásánál. Erre a célra a nem ásványi eredetű, kis részecskeméretű káliumnak a „fekete szénhez” viszonyított arányát használták az égésből származó aeroszol részecskék hosszú távú transzportjának nyomjelzőjeként. A különböző biológiai eredetű részecskecsoportok elemprofilja a növény elemi összetételére hasonlít. Nagy koncentrációértéket találtak a P, S, K, más esetben a Mg, S, Cl és Ca elemekre. A legváltozatosabb folyamatok, mint például a mechanikus kopás, a mikroorganizmusok aktivitása, a virágportranszport, a növények kipárolgása, a növényi viasz kibocsátása és a növényi anyagcsere felelősek az aeroszol-emisszióért. A különböző mechanizmusok elválaszthatók méret szerint szeparált minták elemanalízise és az EPMA segítségével meghatározható morfológiai sajátosságok alapján. Érdeemes megjegyezni, hogy a talajeredetű komponensek hozzájárulása viszonylag gyenge (10–45%), mert a talajt a trópusi vegetáció jelentős mértékben takarja.



Megfigyelték továbbá [27] az évszak szerinti, a nappali és éjszakai változásokat és a területi különbségeket a dzsungel belsejében, a magasság szerinti eloszlással együtt.

#### **2.1.4. Vulkáni emisszió**

A vulkánkitörések olyan további természetes forrást jelentenek, amelyek igen nagy mennyiségű nyomelemet juttatnak a légkörbe. A teljes vulkáni porfluxus a kontinentális porfluxus közel felét teszi ki. A legintenzívebb vulkáni forrásokból származó por elemi összetétele az andezitéhez hasonló [19]. A vulkánkitörések hatnak az aeroszoltömeg nagy magasságokban való eloszlására is. Szerepet játszanak a főleg szulfátot tartalmazó sztratoszférikus aeroszol felépítésében is [18].

A vulkáni emisszió folyamatos analitikai vizsgálatok tárgya, mint azt a [7, 28–32] cikkek is illusztrálják.

#### **2.1.5. Homokviharok**

A talajeredetű aeroszolkomponensek egyik fontos forrása a sivatagos területek szélereziozija, amelynek jelentős az évi átlagos járuléka a teljes aeroszolkészlethez. Ennek a komponensnek a megjelenése a légtömegek trajektóriái által érintett területeken a homokvihart követő szokatlan, prompt meteorológiai hatásokat eredményezhet [21] (például a mediterrán és közép-európai területeken a homoktömeg hirtelen lerakódása során vörös eső esik [33]). Az ásvány- és elemanalízis, a dúsulási tényezők értékelése jól használható a legfontosabb forrásterületek, a Szahara és a közép-ázsiai sivatagok hatásának elkülönítéséhez [30, 31]. A helyi járulékokat a [8] munkában vizsgálták. A szélfújta por a száraz területekről nagy távolságokra képes eljutni, a szaharai homok, főleg nagy magasságokban, eljut az Északi-sarkra, de az északi sarki aeroszol fő forrásának az ázsiai por látszik.

### **2.2. Antropogén aeroszolkomponensek**

A következő pontokban összehasonlítjuk az antropogén eredetű aeroszolemisszió tömegét és jellemző tulajdonságait a természetes forrásokból származókéval, valamint áttekintjük a regionális és a globális légköri környezetre gyakorolt hatásukat.

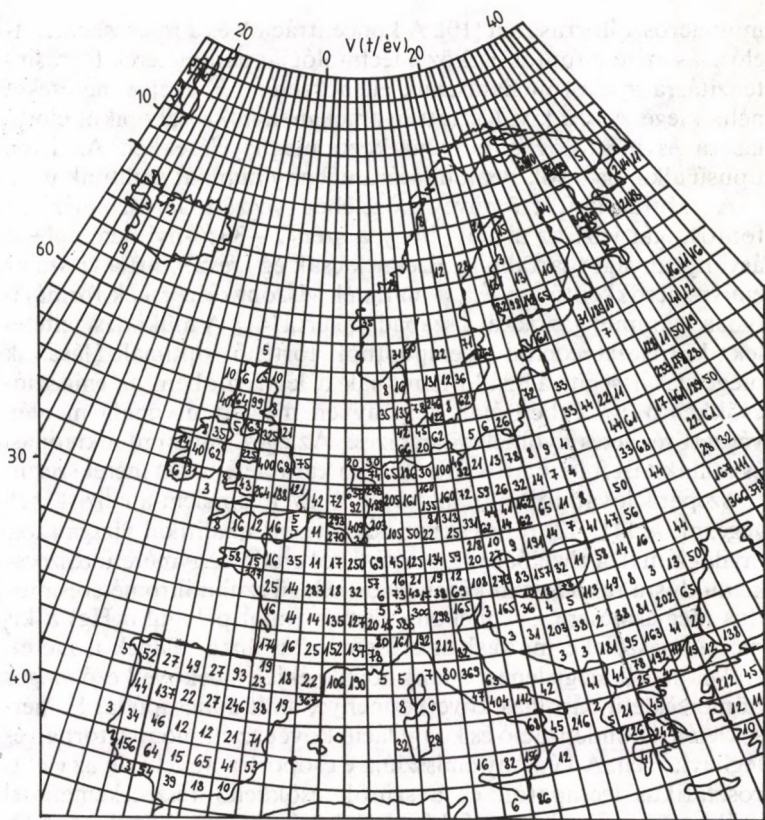
### 2.2.1. Emissziófelmérés

A levegőben az aeroszol szennyeződés elemi összetevőinek környezeti szintjeit azoknak az emissziós forrásoknak a helyzete és profilja határozza meg, amelyek diszperziós és transzportfolyamatokkal a receptorterülethez kapcsolódnak. A mért szennyezőkoncentrációk viszonya a források emissziós adataihoz elméleti és gyakorlati szempontból is alapvető fontosságú. Az antropogén források környezeti hatásának értékeléséhez és a transzportfolyamatok kvantitatív leírásához olyan kiterjedt emissziófelmérésre van szükség, amely a nyomelem-kibocsátás térbeli eloszlását és elemi összetételét egy kontinentális emissziós háló elemeihez rendelve jeleníti meg évről évre. Az emissziófelmérés megszerkesztése két lépésben történik [34]:

- Különböző technológiai folyamatokra meg kell becsülni a nyomelememisszió-faktorokat. Ezeket a faktorokat a forrásból kibocsátott különböző szennyezőelemeknek a vizsgált technológiai folyamatban tüzelőanyag-égetéssel előállított energiaként vagy a kapott termék egységnyi mennyiségére vonatkoztatott tömegeként definiálják [35]. A hasonló ipartelegekre jellemző emissziófaktorok nagyon változóak lehetnek a tüzelőanyag vagy a nyersanyag nyomelem-összetétele, az alkalmazott technológia szerkezete és paraméterei, valamint az erőmű vagy gyár által alkalmazott emissziócsökkentő berendezés típusa és határfoka szerint [36]. Ezért ezeket a különböző területekre vagy országokra külön-külön kell meghatározni, a nyersanyag minőségére is kiterjedő statisztikus adatok gondos analizisével.
- Statisztikai információt kell gyűjteni a teljes érc-, kőzet- és tüzelőanyag-felhasználásról, és a vizsgált területen termelt összes energia és ipari termék mennyiségéről is.

Az emissziófaktorok és egy terület teljes anyagfelhasználására vonatkozó adatok együttes alkalmazása becslést ad a környezet-szennyezés területi antropogén járulékára. Kiterjedt vizsgálatot folytattak Európában a térbeli eloszlásra és a nyomelem-kibocsátásra vonatkozó emissziós felmérések összeállításában, 1,5°-os hálórácson [12] belül, különböző évenkénti időtartamokra összesítve (lásd például még [37—39]). Egy ilyen eloszlást mutatunk be a 3. ábrán, vanádium esetére [12].





3. ábra. Vanádiumemisszió térbeli eloszlása Európában, t/év egységekben, 1979/80 évben. A rácsálózat elemeinek felbontása 1,5° ([12] nyomán)

### 2.2.2. A légszennyezés függése a technológiai paraméterektől

A légköri emisszió legfontosabb antropogén forrásai a tüzelőanyagot égető ipari és erőművi objektumok, belsőégésű motorok, fémfeldolgozó gyárak, vas- és acélművek, öntödék, hulladékfeldolgozók és -égetők, valamint a cementgyárak [40]. Meg kell még említeni a lakossági szén-, olaj- és fatüzelést és az erdőégetést is



mint aeroszolforrásokat [10]. A koncentrációk és a részecskeméret-eloszlás mérése fontos eszköz a technológiai paraméterek forrásintenzitásra gyakorolt hatásának ellenőrzésére. Ezeket a méréseket néha kiegészítik a kiválasztott nyomelemek mikroszkopikus eloszlására és morfológiájára vonatkozó megfigyelésekkel. Az ilyen típusú alkalmazások bemutatására néhány munkát említünk meg.

A széntüzelésű erőművek közelében végzett aeroszolmérések fontosságát jelzi az a tény, hogy a szén 2—30%-nyi nem éghető ásványi anyagot tartalmaz. Ezeknek csak egy részét tartja vissza az emissziócsökkentő egység, a maradék viszont részecskék formájában a kiáramló gázokkal a szabadba kerül [41]. A működési feltételek környezetvédelmi szempontból történő optimalizálásának megoldását segíti a szálló hamunak a léghevítőben, az emissziócsökkentő egységben és a kéményben megtett útvonala mentén végzett részletes nyomelem-analízise. Az égés, valamint a kivonási és átalakítási folyamatok méretfüggő karaktere miatt méret szerinti szeparációval történő mintavételt és nyomelem-analízist kell végezni. A [41, 42] munkákban részletezett analitikai vizsgálatok rávilágítanak a tüzelőanyag porításából eredő nagyméretű részecske módusra rakódott akkumulációs jellegű szubmikrométeres módus megjelenésére. Az illékony elemek (mint például a Hg) a kis méretű részecske módusban erősen bedúsulnak. Ennek a méretfrakciónak a megjelenése a láng hőmérsékletén bekövetkező magas hőmérsékletű párolgás következménye, amit a kicsapódás hőmérsékleténél kondenzáció és koaguláció követ az ekonomizátorban és léghevítőben. A kémény emissziója e csoportra növekszik az elektrosztatikus lecsapatók és a szűrők csökkenő részecskemérettel csökkenő gyűjtési hatásfokának következtében. Mivel az NO-emisszió mennyisége a lánghőmérséklet növekedésével nő, a szubmikrométeres módus emissziója a tipikus 20%-os érték alá csökkenthető a lánghőmérséklet csökkentésével. Az emittált részecskék módusok közötti koagulációját az [5] cikk szerzői vizsgálták.

A kisméretű részecske módus az olajtüzelésű egységek emissziójában is megjelenik. A [43]-ban az olajtüzelésű és széntüzelésű erőművek által kibocsátott részecskék elemi összetételét, méret-eloszlását és morfológiáját jellemzik.

A gépjárművek hatása a járművek ólomtartalmú és ólommentes üzemanyagának, a dízelmotorok olajának égése következtében keletkezett kipufogógáz és az út porának keverékeként jelentkezik [8, 16]. A por összetétele évszakfüggést mutat, mivel a téli hónapok-

ban az utakat sózzák és szeges kerékgumikat használnak [44]. A hatások összetettsége miatt a tipikus ólomtartalmú kipufogógázra jellemző  $\text{Pb}:\text{Br}:\text{Cl}=1,0:0,38:0,17$  arány a gépjármű-eredetű aeroszolban csak közelíti ezt az értéket. A finom és durva módus forrásprofilja az első esetben a volatilizációs effektusoknak, a másodikban a földkéregre jellemző elemeloszlásnak tulajdoníthatóan erős változásoknak van kitéve. Az integrális részecskeadatok jobb egyezést mutatnak.

Fémgyártási technológiák nyomelem-emisszió szempontjából történő áttekintése olvasható a [35] és [36] közleményekben. Egy platina-katalizálótelep területén gyűjtött aeroszol elemösszetételének PIXE-analízisét közölték a [45]-ben.

A cementművek által emittált aeroszokok a magas Ca-szintű talajeredetűektől elválaszthatók. Előbbi esetben a részecskekeverékről készült elektronmikroszkopos felvételek és a relatív röntgenintenzitások a cementre mint keverékre jellemző Ca, Si, Al és Fe arányoknak felelnek meg [8, 21, 46].

### **2.3. Regionális jellemzők mint az aeroszoltranszport nyomjelzői**

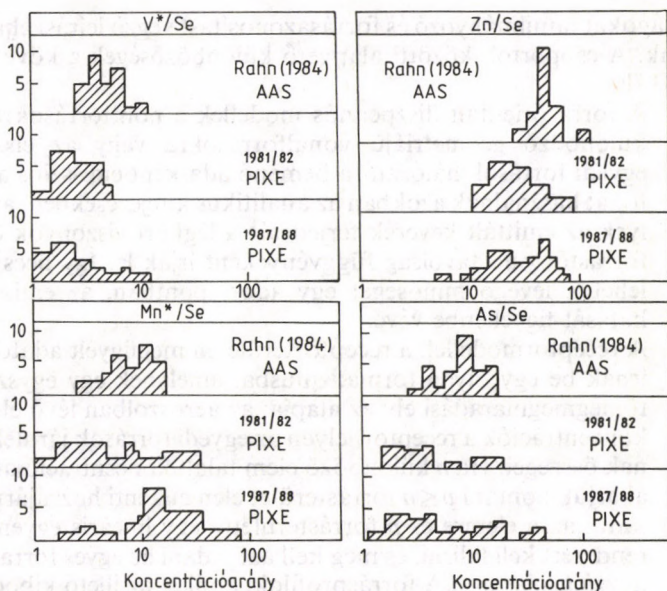
A légköri aeroszokokra vonatkozó regionális elemi jellemzők létezésének és nyomjelző képességének kérdését számos szerző vizsgálta. Várható, hogy az elemkoncentrációkban, a dúsulási tényezőkben és a kiválasztott elempárok koncentrációarányaiban helyről helyre bekövetkező változások a területre jellemző ipari tevékenység, szállítás és energiaellátás szerkezetét tükrözik. Így a regionális elemi jellemzőket, amiket néha ujjlenyomatoknak is neveznek, az aeroszokok nyomelem-analízisével meg lehet határozni. A megfelelő paraméterkészlet kiválasztásával, amely optimális feltételeket jelent a receptorterületre szállított aeroszokok forrásterületének meghatározására vonatkozóan, kvalitatív eszköz nyerhető a szennyező aeroszokok nagy távolságokra való nyomonkövetésére. Ezt az eljárást elsősorban akkor alkalmazzák, ha a légtömegtrajektóriákat nem lehet egzaktabb módon vizsgálni. Az elemarányok használhatóságát a légtömegek hosszú távú transzportjának nyomjelzésére erősen befolyásolja a transzport során mutatott időbeli stabilitásuk.



A vizsgált forrásterületen a fő emissziós komponens természetéhez igazodva egyedi elemi nyomjelzők választhatók. Például a szelén [5, 47] és valószínűleg a bór [48] a széntüzelésű területek hasznos nyomjelzője. A vanádium és a mangán dúsulási tényezői erőművekből emittált regionális aeroszolokra használható jelzők. A vanádium fő forrása a fáradtolaj égetése, míg a mangán többféle forrásból ered. Használhatóságuk mégis kisebb transzporttávolságra korlátozódik, mert az alumínium, amely a dúsulási tényező számolásakor kéregeredetű referenciaelemként szerepel, a vanádiumtól és a mangántól igen eltérő méreteloszlást mutat. Az ülepedésükben, a transzport során jelentkező különbségek miatt, az eltelt idővel növekvő mértékben változnak a dúsulási tényezők. Az idő múlásával fellépő „öregedés” tehát korlátozza ezeknek a paramétereknek a nyomjelző képességét [49].

A mangán és vanádium nem kéregeredetű részének ( $Mn^*$ , illetve  $V^*$ ) elemi koncentrációarányát hasznos regionális nyomjelzőnek találták, amely a szennyező aeroszolok lehetséges forrásainak felkutatásában jól alkalmazható. Az öregedés kérdését az illető elem méreteloszlási görbéje alapján tárgyalják. Az északi-sarki szennyeződéssel kapcsolatos alkalmazások arra a tényre hívják fel a figyelmet, hogy az északi félteke különböző területeit különböző  $Mn^*/V^*$  arányok jellemzik. A  $Mn^*—V^*$  síkban a megfelelő pontok a földrajzi elhelyezkedésnek megfelelően vannak csoportosítva [49]. A  $Mn^*/V^*$  aránynak, mint nyomjelzőnek, a korlátait részletesen tárgyalják a [50] közleményben. Számos, szelénhez viszonyított koncentrációarányt vizsgáltak, mint lehetséges nyomjelzőt, a [15] munkában. A különböző területekről származó aeroszolok jellemzésére lehetséges eszközként használták fel a különböző területeken talált gyakoriságeloszlási görbéket. A vanádiumhoz viszonyított koncentrációkat sikeresen alkalmazták az USA különböző energiaforrás-szerkezetű területeiről származó aeroszolok jellemzésére [51]. A vanádiumhoz és a szelénhez viszonyított elemarányok néhány elem esetében nagyságrendi különbséget mutatnak annak megfelelően, hogy szén- vagy olajtüzelésű területről van szó. Azokat az adatokat, amelyek Magyarország energiaszerkezetét az aeroszol nyomjelzők segítségével tükrözik, az [52] cikkben közzétették. A nyomjelzők hosszú idejű stabilitását ellenőrizték ezen a területen más publikációban [53] (4. ábra). Az elemi nyomjelzés fogalma alkalmazásra talál a kvantitatív transzportmodellezésben is.





4. ábra. Néhány, szelénre vonatkoztatott koncentrációarány gyakoriságeloszlási hisztogramja mint regionális jellemző, magyarországi háttérállomásokon végzett PIXE- és atomabszorpciós spektroszkópiai mérésekből

## 2.4. Az aeroszol diszperziója és transzportja a forrásoktól a receptorterületre

A szennyező aeroszolnak a levegő minőségére gyakorolt hatása érzékeny elemanalízis segítségével szigorúan követhető, azok kibocsátási helyétől a távoli receptorhelyig. Az elemi összetevők koncentrációjára és méreteloszlására kapott adathalmaz az elméleti kiértékelés anyaga; az analitikai adatokat bizonyos modellszámítások végeredményével összehasonlítva egyrészt jobb leírását kapjuk a légköri diszperziós és transzportfolyamatoknak, másrészt a megfigyelés helyén a levegőszennyeződés távoli területeken emittált járulékának meghatározását is el lehet végezni (forrás-hozzárendelés).

A légkörkutatóban a diszperziós és receptormodell két alapvetően különböző csoportját reprezentálja napjaink transzporttulaj-

donságokat tanulmányozó és forrásazonosítást végző leírási eljárásainak. A csoportok közötti alapvető különbségek a következők [17]:

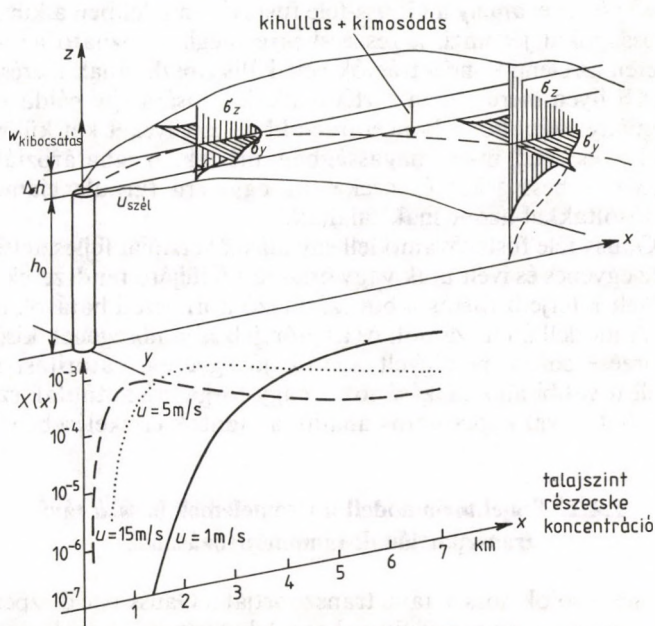
- A forrásorientált diszperziós modellek a pontforrásokra, a különböző geometriájú vonalforrásokra vagy az elszórt egyedi források hálózatára bemenő adatként emissziós adatokat használnak azokban az analitikus kifejezésekben, amelyek az emittált keverék terjedését a légköri viszonyok és a forrástól való távolság függvényeként írják le. Így becsülni lehet a levegő minőségét egy adott pontban, az emisszió hatását figyelembe véve.
- A receptormodellek a receptorterületen megfigyelt adatokat írják be egy olyan formalizmusba, amelynek egy egyszerű tömegmegmaradási elv az alapja: az aeroszolban lévő elemkoncentrációk a receptorhelyen az egyedi források járulékainak összegei. Ha  $n$  különböző elem talált koncentrációját fel akarjuk bontani  $p \leq n$  forrásterület elemenkénti hozzájárulásaira, az  $n$  elemre és  $p$  forrásterületre egy lineáris egyenletrendszer kell felírni, és meg kell azt oldani az egyes források hozzájárulásaira. A forrásprofilok, amiket az illető kibocsátó terület elemi koncentrációi adnak, az egyenletrendszer együtthatóiként jelennek meg. A gyakorlatban a receptorterület koncentrációit és a forrásprofilokat jelentős statisztikus szórással mérik, így az aktuális számolásoknak illesztő eljárást kell tartalmazniuk. Az utóbbi években számos bonyolult módszert fejlesztettek ki a forrásprofilok és forrásazonosítás receptormodellel történő származtatására. Ezzel kapcsolatban a [17, 54—60] közleményekre utalunk, amelyek a modell alapjainak és gyakorlati részleteinek leírását adják.

#### 2.4.1. A légköri diffúzió rövid távú transzportja

Egy magas pontforrásból (kémény) emittált részecskék koncentrációit a forrás környezetében lévő pontokra a Gauss-féle füstcsóvaformula alapján lehet számolni. Ez horizontálisan és vertikálisan Gauss-alakban szétterülőnek írja le a füstcsóvát, olyan horizontális és vertikális transzverzális diszperziós együtthatókkal, amelyek a pontforrástól szélirányban mért hosszmenti távolsággal növekszenek. A viszonyokat szemlélteti az 5. ábra. A leírás a terjedési



távolság függvényében változó effektív forrásereőséget használ, amelyet a kimosásra és kihullásra vonatkozó időhányadok és együtthatók befolyásolnak. Más meteorológiai paramétereket, mint a nappali sugárzás, éjszakai állapot és felületi szélesség, a levegőstabilitási kategóriákra vonatkozó korrekciókkal veszik figyelembe. A kémény méretei, a kibocsátás sebessége és a gáz hőmérséklete jelentik az emissziós forrás technológiai adatait [13].



5. ábra. Füstcsóva Gauss-alakú terjedése és talajszintű részecskekoncentrációk a szélesség függvényében egy erőművi kémény tipikus esetében

Ez a modell a kéménytől mért távolság függvényében felszíni részecskekoncentráció meghatározásra alkalmazható 50—100 km távolságtartományban. Ha bevezetjük a szélesség és szélirány relatív előfordulási frekvenciáját, az évi átlagos felületi szennyezőkoncentrációkat és a szálló hamu kirakódási sémáját lehet meghatározni. A füstcsóva menti eloszlás feltérképezése során — akár a felületen, akár a levegőben — kapott analitikai adatok felhasznál-

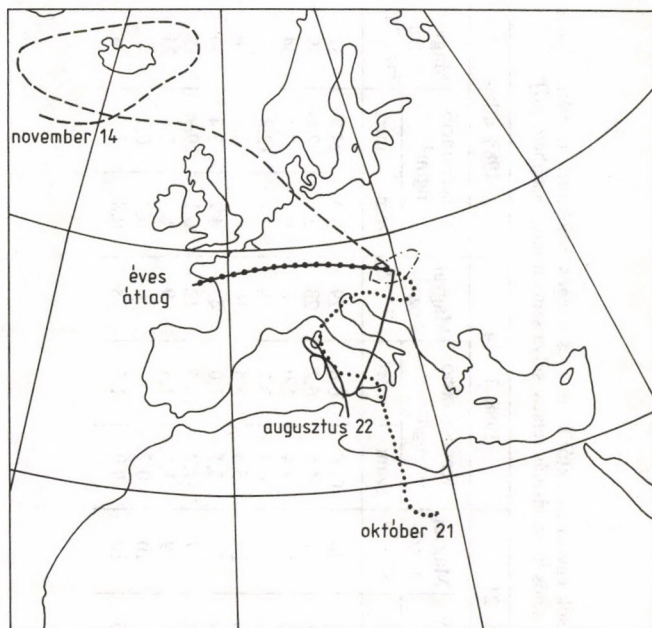


hatók a környezetvédelmi hatásoknak az üzemi technológiai feltételek függvényében történő tanulmányozására. A füstcsóvarészecskék elemi összetevőinek a tüzelőre vagy kéménygázra vonatkoztatott dúsulási tényezőinek kutatásával bepillantathatunk a részecskeanyag fizikai és kémiai jellemzőinek a kibocsátás és transzport során bekövetkező változásaiba [42]. A fő folyamatok, amelyek ezeket a változásokat irányítják: a részecskekoaguláció, a szedimentáció és a kondenzáció, illetve a gázadszorpció [5]. Az ülepedési sebesség értéke, amely a Gauss-féle füstcsóvamodellben a kihullási sajátosságokat jellemzi, a részecskékre meghatározható az adott területen az elemi koncentrációk vertikális eloszlásának mérésével. A PIXE ilyen mérésekben történő alkalmazására egy példa a [61] közlemény. Azokból a koncentrációkból, amelyeket két különböző, 11,5 és 34,5 m-es magasságban mértek, meghatározták az ülepedési sebességeket és ezeket az egyszerű turbulenciamodellel által jóslottakkal azonosnak találták.

A Gauss-féle füstcsóvamodell egy másik verzióját fejlesztették ki [62] az egyenes és ívelt utak vagy összetett felüljáró rendszerek által képviselt kiterjedt forrásokból származó környezeti hatások leírására. A modell által számolt és az előrejelzés minőségének kísérleti ellenőrzése során megfigyelt adatok jó egyezése bátorítást ad a modell további alkalmazásához a nagy forgalmú autótutak szennyező hatásával kapcsolatos analitikai adatok értékelésében.

#### **2.4.2. Trajektóriamodellel a nyomelemek hosszú távú transzportjának tanulmányozásához**

Az aeroszolok hosszú távú transzportját a Gauss-féle diszperziós formalizmus egyszerű eszközével nem lehet kezelni. A szél iránya és sebessége, amelyeket a rövid távú modellel konstans értékek reprezentálnak, itt egy légtömeg trajektóriája mentén szakaszosan változó adatokkal cserélendők ki; a trajektória egymást időrendben követő szakaszokból áll. Tényleges esetekben a számolásokban 2,5–10 nap teljes transzportidő szerepel. A rövid távú esetben használt forráskifejezést helyettesíteni kell a trajektória mentén elhelyezkedő különálló emissziós rácselemekből származó járulékokkal. A rácselem fölötti levegőoszlopban lévő nyomelemek-koncentrációk megváltozását egy egyszerű tömegegyensúly-egyenlet alapján lehet számolni. Ez a koncentráció időderiváltját a rácsc-



6. ábra. Légtömegek egyedi és éves átlagban számolt trajektóriái hazai aeroszolkoncentrációk eredetének tisztázására irányuló modellszámításokhoz

pontban mért emisszióknak és a kimosódás vagy/és száraz ülepedés során bekövetkező kihullásnak a különbségeként adja meg, korrigálva azt a rácspontban keletkező és ott ki is rakódó mennyiségre. További légköri paraméterek a levegőoszlopnak az a magassága, ahol a keveredés végbemegy, valamint a kimosódásra és száraz ülepedésre vonatkozó adatok. A receptorterületen kialakuló koncentrációk a tömegegyensúly-egyenletnek a számolt trajektória mentén történő integrálásával kaphatók meg. A különböző földrajzi területekről a mért koncentrációhoz adódó járulékokat el lehet különíteni az észlelt adatoknak a légtömeg keletkezési helye szerinti csoportosításával, az aktuális számolt trajektóriák alakjának figyelembevételével. Egy ilyen hazai vizsgálatot illusztrál a 6. ábra, amely 3 egyedi trajektóriát és egy éves átlagban számolt trajektóriát mutat meg, néhány elem mért és számított koncentrációjának kiértékelésére. Az 1. táblázat a koncentrációk hazai összetevőinek számított arányát adja meg.

1. táblázat. Mért és modellszámítással becsült koncentrációk egyedi trajektóriák és éves átlagos trajektória alapján, a hazai háttérterületek levegőjében. A magyarországi emissziós hozzájárulás relatív súlya szintén megbecsülhető [67]

Elem	1988. 08. 22.			1988. 10. 21.			1988. 11. 14.			1988. átlag		
	Koncentráció ng/m <sup>3</sup>		Magyar hozzá- jár., %	Koncentráció ng/m <sup>3</sup>		Magyar hozzá- jár., %	Koncentráció ng/m <sup>3</sup>		Magyar hozzá- jár., %	Koncentráció ng/m <sup>3</sup>		Magyar hozzá- jár., %
	szám.	mért		szám.	mért		szám.	mért		szám.	mért	
Pb	7,3	25,4	43	62,1	73,7	26	17,6	6,6	29	28,0	24,8	32
V	1,5	1,0	52	3,6	5,8	61	4,5	6,2	23	3,5	2,8	79
Cr	1,2		99	9,6	9,6	16	7,4	1,0	8	6,9	7,1	34
Mn	0,9	4,3	74	7,8	28,0	16	6,3	3,7	8	5,7	12,8	
Ni	1,3	1,4	56	9,8	7,0	13	5,5	3,4	10	5,5	2,8	36
Cu	2,0	1,2	95	4,2	7,9	77	3,1	1,0	47	4,9	3,4	90
Zn	4,3	13,8	28	32,0	52,3	7	7,2	16,6	12	26,1	29,9	13
As	0,4		37	3,0		9	1,1	1,8	9	1,8	2,6	24
Se	0,1		58	0,3		10	0,2		10	0,2	0,7	
Co	0,2		63	1,2	4,5	16	0,9	1,5	8	0,8	1,7	38



Az aeroszol összetevők kutatásának ez a módszere a levegő története szerint szeparált mintákban a [63, 64] cikkekben van leírva, ahol a kiértékelést a tömegegyensúly-modell nélkül végezték el. A modell által jósolt adatok összehasonlítása a receptorterületen mért koncentrációkkal jól alkalmazható a légköri transzport által érintett területen folyó ipari tevékenységre vonatkozó statisztikai információkból származó emissziós adatok igazolására. Másrészt, az ülepedési paraméterek és a keveredési réteg magasságának valós értékei kiválaszthatók a számolt és mért elemi koncentrációk összehasonlításából, a modelladatok fenti paramétereiktől való érzékeny függésének felhasználásával.

A hosszú távú aeroszoltranszportra vonatkozó modelleket és alkalmazásaikat részletesen tárgyalják a [14, 65—67] közleményekben.

#### **2.4.3. Forrásprofilok aeroszolkoncentrációk időbeli változásából**

A forrásprofilok származtatására egy alternatív közelítést jelennek a nehézion-magfizika dE—E detektálási rendszerénél rutinszerűen használt, két- és többdimenziós adatkezelésre kidolgozott módszerek. A SPUR [68] módszer a receptorterületen folyamatosan, jó időfeloldású mintagyűjtéssel kapott, nagyszámú koncentrációértéket tartalmazó adathalmazzal dolgozik. Kiválasztott rövid eseményekre, amikor egy-egy egyedi forrás dominál, bizonyos jellemző elemi koncentrációarányok az abszolút forráserősségtől függetlenek. Következésképpen egy kiválasztott elempárra vonatkozó koncentrációarányok és egy jellemző nyomelem koncentrációi közötti koincidencia kétdimenziós ábráján az egyedi források vízszintes egyenesekként fognak megjelenni (spur). Minden vonal egy egyedi forrást vagy hasonló emissziós tulajdonságú forrásokat reprezentál.

#### **2.4.4. Az aeroszol hosszú távú transzportja az óceán irányába**

Az óceánokon hajózó kutatólaboratóriumok az aeroszolfizika és -kémia sok fontos kérdését vizsgálják nyomelem-analízissel. Ezek közül megemlítendő a tengeri területek felé haladó, kontinentális

eredetű, természetes és antropogén aeroszoloknak a tengeri eredetűekkel való szuperpozíciója és kölcsönhatása, az aeroszolok öregedése és a gázok aeroszollá alakulása a transzport alatt. Ezekben a kutatásokban jól bevált eszközök az integrális és a méretszeparált mintákon végzett elemanalízisekből származtatott abszolút koncentrációk és dúsulási tényezők.

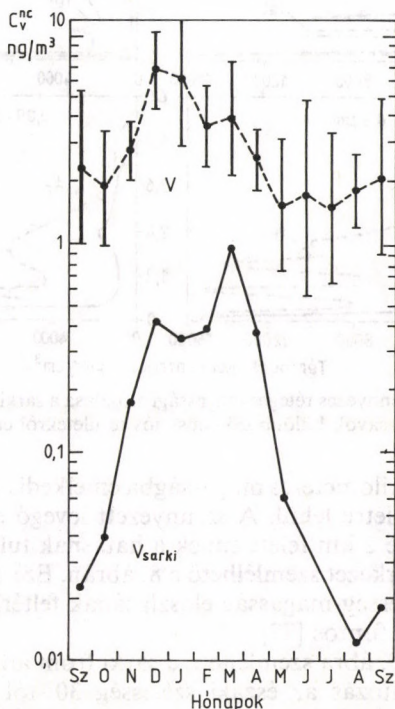
Az óceáni légkörben talált vanádium szárazföldi és tengeri eredetű járulékanak részletes vizsgálatát végezték el az észak-antlanti területek felett és közölték a [69] cikkben. Eredményként becslést adtak az óceán felületén mérhető antropogén vanádiumfluxusra és annak a tengervíz vanádiumkoncentrációjára gyakorolt hatására. A mérések azt mutatják, hogy a vanádium a transzportfolyamat megértésében értékes nyomjelző. Az Atlanti-óceánon további méréseket végeztek a [70, 71] cikk szerzői. Az egyenlítő körüli és a trópusi csendes-óceáni területek tanulmányozásáról szól a [72, 26] közlemény. Az európai antropogén emisszió, a vulkáni kibocsátás és a Szahara porának a Földközi-tenger nyugati részén érezhető hatását részletesen vizsgálták kutatóhajón [73]. Az események közeli forrástartomány és hosszú távú trajektoriák szerinti szektorfelosztását és osztályozását alkalmazták a közeli és a távoli tartományok hatásának elkülönítéséhez.

## 2.5. Északi-sarki aeroszolok

Ismereteink szerint az Északi-sark légköre meglehetősen nagy mennyiségű szennyező aeroszol részecskét tartalmaz, különösen télen. (Ezzel szemben a Déli-sark légkörében csak igen kicsi az aeroszol részecskék tömegkoncentrációja. Az ezzel kapcsolatos kérdésekre ad választ a [74]-ben ismertetett, PIXE aeroszolanalízisre alapozott munka.) Az északi-sarki aeroszol már közel húsz éve képezi fontos kutatások tárgyát [49, 75]. Mint az egy kiterjedt északi-sarki mintagyűjtési program keretében aeroszolon végzett szisztematikus elemösszetétel-meghatározásokból kitűnik, ez a szennyeződés közepes földrajzi szélességű forrástartományokból nagyléptékű transzport során gyűlik össze és magas szintű marad az északi-sarki ritka csapadékelőfordulás következtében megnövekedett tartózkodási idő miatt. Az aeroszolkoncentrációk évszakfüggése a megfigyelt elemek mindegyikére (egyet kivéve) a téli hónapokban éles maximummal rendelkezik. A maximum fázisban



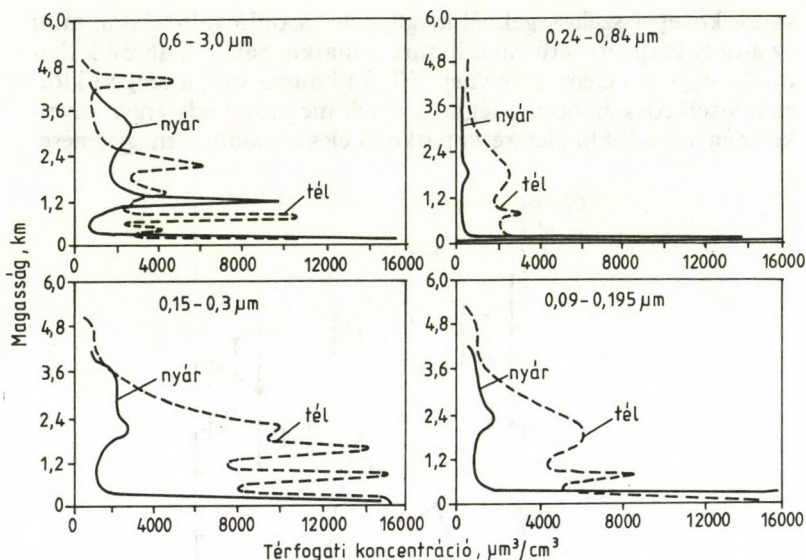
van a közepes szélességeknél megfigyelt hasonló változással, mint az a nem kérgi eredetű vanádiumra vonatkozóan a 7. ábrán látható. Az egyetlen elem, amelynek téli minimuma van, a tengeri klór, ez a viselkedés az óceáni jégtakaró téli megnövekedésének következménye. A többi elemre vonatkozó éles maximum megjelenését



7. ábra. Magyarországi és északi-sarkvidéki vanádiumkoncentráció szezonális változása. A sarki terület éles maximuma a közepes földrajzi szélességű övben történő kibocsátás és a poláris front mozgásának szezonális adataival függ össze

az a tény magyarázza, hogy az északi-sarki hőmérséklethez közeli hőmérséklettel rendelkező terület télen alacsonyabb földrajzi szélességű területek felé terjed ki. Ezen területen kívüli tartományokat nyáron hatékonyan elkülöníti az északi-sarki légkörtől a sarki front, amelyen a meleg légtömegek csak akkor juthatnak át, ha a



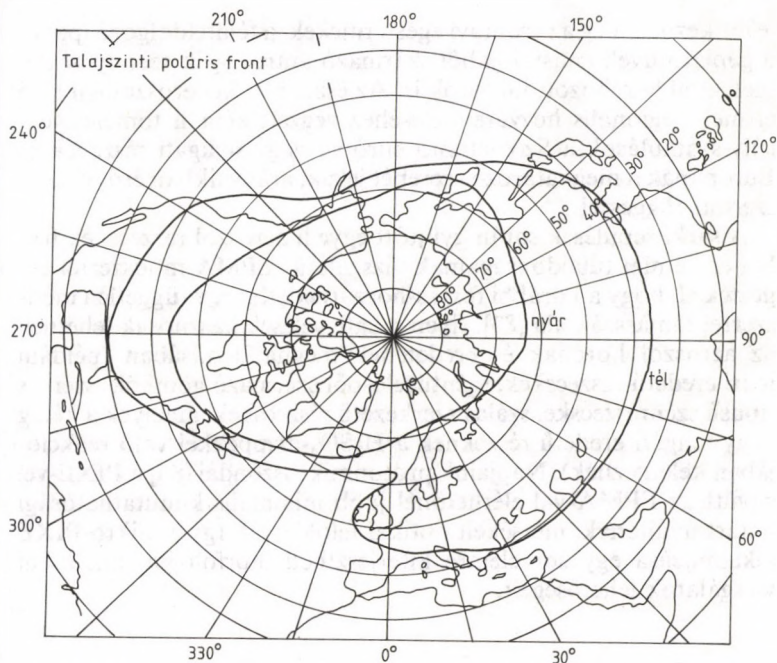


8. ábra. Léggöri szennyezés réteges magassági eloszlása a sarki légkörben. A különböző sávok különböző emissziós területekről erednek

levegő néhány kilométeres magasságba emelkedik és adiabatikusan sarki hőmérsékletre lehűl. A szennyezett levegő elszigetelt rétegének megjelenése 2 km felett ennek a hatásnak tulajdonítható [76]. Ez a réteges szerkezet szemlélhető a 8. ábrán. Ezért az aeroszolkoncentrációk szélesség-magasság eloszlásának feltérképezése ebből a szempontból is fontos [77].

Amint azt a 9. ábra szemlélteti, a sarki front átlagos helyzetében a téli-nyári változás az északi szélesség  $30^\circ$ -tól a  $60^\circ$ -ig terjedő területét fedi le. Ez éppen az az övezet, amely Európában és Észak-Amerikában a legtöbb szennyezőforrást tartalmazza [78]. Az északi-sarki levegőt szennyező legintenzívebb források egy lehetséges azonosítását tárgyalják a regionális jellemzőknek, mint a levegő-transzport nyomjelzőinek adatai alapján a [47, 79] cikkekben, míg a [81] közlemény a kelet-európai megfigyelésekkel foglalkozik.

A léggöri aeroszolokhoz kapcsolódó mikroanalitikai vizsgálatok ma már több mint 40 elemi összetevőre kiterjednek. A PIXE- és az INAA-módszer együttes alkalmazása [9] 42 elem koncentrációját tartalmazó pontos adathalmazt eredményezett, a PIXE 24



9. ábra. Talajszinti poláris front téli és nyári helyzete, a sarkvidék irányába történő aeroszoltranszport gyűjtőterületeinek becsléséhez

elem (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Pb) 0,2—1500 ng/m<sup>3</sup> koncentráció-intervallumban való detektálására bizonyult megfelelőnek. Egy ilyen kiterjedt, konzisztens adathalmaz részletes információt ad korrelált elemek által kialakított komponensek szerkezetéről és a különböző forrásterületeknek a megfigyelt légszennyezőkhöz való járulékáról. Ha a mért koncentrációkat a számított 850 mb-os trajektóriák alapján meghatározott forrásterületek szerint alcsoportokba osztjuk, jó eszközt kapunk arra, hogy meghatározzuk a kiszemelt területek hatását a megfigyelési hely szennyeződésének folyamatában [82].

Három-öt komponens vált láthatóvá a különböző szerzők által bemutatott abszolút főkomponens-analízis segítségével. A két — szárazföldi és tengeri eredetű — természetes komponens mellett



jelentkeznek még az erőművi égéstermékek, a fémfeldolgozó ipar és a gépjárművek emissziójából származó antropogén szennyezőelemek által létrehozott faktorok is. Az északi-sarki aeroszolban lévő elemek regionális hozzárendeléséhez végzett kémiai tömegegyensúly-számolások a Szovjetunió európai vagy nyugati részének és Európának a meghatározó szerepét jelzik, arányaikban erős évszak szerinti függéssel.

A sarki repülések során gyűjtött egyedi aeroszol részecskék fizikai és kémiai tulajdonságainak vizsgálatát EPMA-módszerrel végezték el, hogy a korábbi forrás-hozzárendelést egy független módszerrel támasszák alá [83]. Ilyen megfigyelések hasznosak lehetnek az aeroszol korának és eredetének meghatározásában (például ipari eredetű részecskék, széntüzelésből származó gömbök, szerves típusú szénrészecske, szálas szerkezetű részecskék, amelyek a kéreg vagy tengeri eredetű részecskék a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -cseppekkel való reakciójában keletkeznek). Napjaink protonmikroszondái [84] a PIXE-vel együtt az EPMA-val elérhetőnél jobb minimális kimutathatósági határt nyújtanak, mérsékelt optikai feloldással. Így a mikro-PIXE alkalmazása egy sor elemre kiterjesztheti morfológiai analitikai vizsgálatok lehetőségét.

## 2.6. Az aeroszol részecskék klimatikus hatásai

A légköri aeroszol részecskék a planetáris albedó lokális megnövekedésén keresztül befolyásolják a földi klímát. A sugárzásra gyakorolt hatás a légkör felhőtlen és felhős részein érzékenyen függ az aeroszolparaméterektől. Az emberi tevékenység miatt bekövetkező klímaváltozásokat napjainkban egyre növekvő mértékben kutatják [18]. Az aeroszoloknak a klímára gyakorolt indirekt hatását további vizsgálatok tisztázhatják, olyan megbízható adathalmaz szükséges, amely a bonyolult háromdimenziós globális aeroszoltranszport-modell számára bemenő paramétereket szolgáltat. Például egy pontos sugárzási mérleg számolásához a vertikális profilokat kell meghatározni, amelyek leírják a részecskék sűrűségét, méreteloszlását, az abszorbeáló keverék állapotát a nem abszorbeáló anyaghoz viszonyítva és az aeroszol részecskék kémiai összetételét [85, 86]. A háromdimenziós globális eloszlásra és a regionális transzportfolyamatokra vonatkozó mérések, három modellméretosztályra (kondenzációs magok, akkumulációs és durva módus)



ebből a szempontból nagyon fontosak. Az aeroszolforrások és nyelők rendkívüli térbeli és időbeli fluktuációja miatt a megfigyeléseket széles skálán kell végezni, ha megfelelő pontosságú eredményeket akarunk elérni. Az aeroszolparaméterek mérése az optikai felhőparaméterek meghatározásával együtt fontos előrelépést jelenthet a klímával kapcsolatos aeroszolkutatásokban.

### 3. A légköri aeroszol részecskék hosszú távú megfigyelése

A légköri aeroszolak meteorológiai és környezeti hatásával kapcsolatos tudományos és gyakorlati problémák összetett szempontjai megkövetelik az aeroszolparaméterek rendszeres mérését. Részletes adatokra van szükség, amely a jellemző paraméterek hosszú távon bekövetkező változásait tartalmazza meghatározott helyen, vagy inkább nagy ellenőrző hálózat keretein belül állandóan működő nagyszámú mintavételi helyen. A PIXE ilyen célok érdekében történő alkalmazása már a módszer fejlődésének korai szakaszában elkezdődött.

Számos ország PIXE-laboratóriumaiban végeznek folyamatosan hosszú távú regionális megfigyeléseket. Az elkövetkezőkben néhány példát említünk. Közép-európai PIXE-megfigyeléseket közölnek a [87] cikkben, amely egy 12 éves periódusra vonatkozó aeroszolat adatokat tartalmaz. Az adatok értékelése a Rajna-Majna menti területeken végbemenő levegőszennyeződési folyamat irányára világít rá. A regionális jellemzők szempontjából értékelt, négy egyéves periódust átfogó kelet-európai adatokat közöltek a [53, 66, 81] közleményekben. A hosszú időtartamú megfigyelésekből származó svéd adatok [64] sarkvidéki légtömegek történetéhez kapcsolódnak. Egy teljes évet lefedő déli-sarki megfigyelésekről számolnak be a [74]-ben.

A PIXE számos nemzeti és nemzetközi levegőminőség-ellenőrző hálózat többoldalú megfigyelési tevékenységében a megszokott módszerek egyikévé vált. Az európai ellenőrző és kiértékelő program részeként a Faerøer-szigeteken, Yutlandon és a balti-tengeri dán mérőállomásokon végzett hosszú távú mintavételen alapuló mérések eredményeit részletezi a [88] közlemény. A norvég hálózat az északi-sarki légkörön részben PIXE-

módszerrel [9] végzett hosszú méréssorozatokot. Az USA területén 39 mérőállomásból álló jól felszerelt levegőtisztaság-ellenőrző hálózatot működtetnek különböző szervezetek. A részecskék jellemzésére gyűjtött nagyszámú, megbízható adatról a [89—91] közleményekben számolnak be.



#### 4. A PIXE alkalmazhatósága az aeroszolkutatásban

A klasszikusnak számító [92,93] összefoglaló közlemények részletesen tárgyalják a PIXE-analízis fizikai háttérét és módszertani kérdéseit. Más cikkekben (például [94]) és egy teljes monográfiában [95] a PIXE-módszer és alkalmazása jelenlegi helyzetét tekintik át. Ezekkel a kérdésekkel mi itt nem foglalkozunk.

A módszer alaptulajdonságai a széles körű alkalmazások során szerzett tapasztalatokkal együtt jelzik, hogy a PIXE jó eszköz az aeroszolkutatásban, ahol kis abszolút tömegű vékony mintán kell, minél kisebb kimutathatósági határral, szimultán, multieleemes analízist végrehajtani. Az egyedi részecskék jellemzése a PIXE-mikroszonda berendezés [84] segítségével szintén lehetséges. A PIXE-módszerrel végzett aeroszolanalízishez szükséges mintavétel [96] tisztán fizikai folyamaton alapszik. Pontosan mért térfogatú levegőt szívnak át szűrő vagy inerciális berendezésen [97], amelyeket úgy terveztek, hogy a lerakódott vékony aeroszol réteg a részecskéket vagy mindenféle diszkrimináció nélkül, vagy az aerodinamikai átmérőnek megfelelő méret szerinti szeparációval tartalmazza [98,99]. Az integrális és a méretfeloldással végzett mintavételt kombinálni lehet az időfeloldással végzett mintagyűjtéssel [100]. Itt a kedvező analitikai érzékenység éles időfelbontást eredményez.

A mintában jelen levő egyes elemek jelenlétéről és koncentrációjáról szóló információt energiafüggő folytonos háttéren ülő karakterisztikus röntgenvonalak komplex spektruma tartalmazza. A komplex PIXE-spektrum dekonvolúcióját számítógépprogram segítségével lehet megoldani. A PIXE-spektrumfeldolgozó programokat egy összehasonlító vizsgálat keretében gondosan tesztelték [101].

Az analitikai jellemzők vizsgálata azt jelzi [94], hogy a PIXE-módszer egy olyan röntgenspektrumra, amelyben 1000 másodperc mérési idő alatt a teljes beütésszám 500 000, a  $Z \geq 12$  rendszámú elemekre a minimális kimutathatósági határ  $1\text{--}10\text{ ng/m}^3$ . A módszer megbízható, standard referenciámintákon végzett mérésekből adódó pontossága a  $21 \leq Z \leq 31$  rendszámtartományban  $2\text{--}3\%$ , a  $11 \leq Z \leq 20$  tartományban pedig  $5\%$ . Valóságos aeroszol mintán végzett mérések pontosságát és megbízhatóságát a mintavételi technika és az elemi összetevők koncentrációja befolyásolhatja.

A módszer kiterjesztése az antropogén forrásokból származó gázemissziót reprezentáló mintákra a PIXE alkalmazási területének kiszélesítése szempontjából ígéretes [102].

A kis energiájú röntgensugárzás erős elnyelődése miatt a könnyű elemek (Be, B, Na), amelyek az aeroszolkutatásban néha fontos szerepet játszanak, nem detektálhatók. Ez a probléma a PIXE és más, magfizikai folyamaton alapuló módszerek együttes alkalmazásával megoldható. Kiegészítő módszerként növekvő mértékben alkalmazzák a protonindukált gamma-emissziót (PIGE) [103—107] és a Rutherford-visszaszórást (RBS) [108]. A könnyű elemekre PIGE-mérésekben a magreakciókban emittált töltött részecskék és a gamma-sugárzás koincideniadetektálásának alkalmazása jobb kimutathatósági határt eredményezhet [109].

## 5. Irodalomjegyzék

1. W. MAENHAUT: in Control and Fate of Atmospheric Trace Metals. Eds: J. M. PACYNA—B. OTTAR KLUWER. Academic Publishers, Amsterdam, 1989, p. 259.
2. M. O. ANDREAE—R. J. CHARLSON—F. BRYNSEELS—H. STROMS—R. VAN GRIEKEN—W. MAENHAUT: Science **232** (1986) 1620.
3. R. A. DUCE—G. L. HOFFMAN—W. H. ZOLLER: Science **18** (1975) 59.
4. P. CORNILLE—W. MAENHAUT—J. M. PACYNA: Nucl. Instr. and Meth. **B90** (1990) 376.
5. J. M. ONDOV—C. E. CHOQUETTE—W. H. ZOLLER—G. E. GORDON—A. H. BIERMANN—R. E. HEFT: Atmos. Environ. **23** (1989) 2193.
6. H. LANNEFORS—L. E. CARLSSON: X-ray Spectr. **12** (1983) 138.
7. J. P. QUISEFIT—G. ROBAYE—P. ALOUPOGIANNIS—J. M. DELBROUK HABARUAND—I. ROELANDTS: Nucl. Instr. and Meth. **B22** (1987) 301.
8. P. CORNILLE—W. MAENHAUT—J. M. PACYNA: Atmos. Environ. **24** (1990).
9. W. MAENHAUT—P. CORNILLE—J. PACYNA—V. VITOLS: Atmos. Environ. **23** (1989) 2551.
10. P. ARTAXO—H. STROMS—F. BRYNSEELS—R. VAN GRIEKEN: J. Geophys. Res. **93** (1988) 1605.
11. J. M. PACYNA—A. SEMB—J. E. HANSSEN: Tellus **36B** (1984) 163.
12. J. M. PACYNA: Report NILU OR: 60/85, Ref.: 0—8551. Norwegian Institute for Air Research, Lilleström, 1985.
13. N. E. BOLTON—W. FULKERSON—R. I. VAN HOOK—W. S. LYON—A. W. ANDREN—J. A. CARTER—J. F. EMERY—C. FELDMAN—L. D. HULETT—H. W. DUN—C. J. SPARKS, JR.—J. C. OGLE—M. T. MILLS: Progress Report ORNL—NSF—EP—62, 1974.
14. J. M. PACYNA: in Air Pollution Modelling and Its Application VI. Ed.: H. VAN DOP. Plenum Publishing Corporation, New York, 1988, p. 367.
15. K. A. RAHN—D. H. LOWENTHAL: Science **233** (1984) 132.
16. G. D. THURSTON—J. SPENGLER: Atmos. Environ. **19** (1985) 9.
17. R. C. HENRY—C. W. LEWIS—P. K. HOPKE—H. J. WILLIAMSON: Atmos. Environ. **18** (1984) 1507.
18. Protecting the Earth's Atmosphere. An International Challenge. Ed. German Bundestag. German Bundestag Publ. Sect., Bonn, 1989, p. 74, 152, 157.
19. R. J. LANTZY—F. T. MACKENZIE: Geochim. Cosmochim. Acta **43** (1979) 511.
20. J. O. NRIAGU: Nature **279** (1979) 409.



21. J. M. PACYNA: in *Toxic Metals in the Atmosphere*. Eds: J. O. NRIAGU—C. I. DAVIDSON. John Wiley and Sons, New York, 1988, p. 33.
22. B. MASON: *Principles of Geochemistry*. John Wiley and Sons, New York, 1966.
23. F. ADAMS—M. VAN CRAEN—P. VAN ESPEN—D. ANDREUZZI: *Atmos. Environ.* **14** (1980) 879.
24. R. E. VAN GRIEKEN—T. B. JOHANSSON—K. R. AKSELSSON—J. W. WINCHESTER—J. W. NELSON—K. R. CHAPMAN: *Atmos. Environ.* **10** (1976) 571.
25. C. Q. ORSINI—H. C. KAUFMANN—K. R. AKSELSSON—J. W. WINCHESTER—J. W. NELSON: *Nucl. Instr. Meth.* **142** (1977) 91.
26. H. RAEMDONCK—W. MAENHAUT—M. O. ANDRAE: *J. Geophys. Res.* **91** (1986) 8623.
27. P. ARTAXO—W. MAENHAUT: *Nucl. Instr. and Meth.* **B49** (1990) 366.
28. P. BUAT-MENARD—M. ARNOLD: *Geophys. Res. Lett.* **5** (1978) 245.
29. M. DARZI: *Nucl. Instr. and Meth.* **181** (1981) 359.
30. J. W. WINCHESTER: *Nucl. Instr. and Meth.* **181** (1981) 367.
31. J. W. WINCHESTER: *Nucl. Instr. and Meth.* **B3** (1984) 454.
32. J. M. PHELAN—D. L. FINNEGAN—D. S. BALLANTINE—W. H. ZOLLER—M. A. HART—J. L. MAYERS: *J. Geophys. Res.* **9** (1982) 1093.
33. R. CHESTER—E. J. SHARPLES—G. S. SANDERS—A. C. SAYDAM: *Atmos. Environ.* **18** (1984) 929.
34. J. M. PACYNA: *Atmos. Environ.* **18** (1984) 41.
35. J. M. PACYNA: in *Toxic Metals in the Atmosphere*. Eds: J. O. NRIAGU—C. I. DAVIDSON. John Wiley and Sons, New York, 1986, p. 2.
36. J. M. PACYNA: in *Control and Fate of Atmospheric Trace Metals*. Eds: J. M. PACYNA—B. OTTAR. Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 1989, p. 15.
37. J. M. PACYNA—J. MUNCH: Report NILU OR: 17/88. Ref.: 0—8663. Norwegian Institute for Air Research, Lilleström, 1988.
38. J. M. PACYNA: Report NILU OR: 18/88, Ref.: 0—8663. Norwegian Institute for Air Research, Lilleström, 1988.
39. J. M. PACYNA: Report NILU OR: 19/88, Ref.: 0—8663. Norwegian Institute for Air Research, Lilleström, 1988.
40. J. M. PACYNA: in *Toxic Metals in the Atmosphere*. Eds: J. O. NRIAGU—C. I. DAVIDSON. John Wiley and Sons, New York, 1986, p. 33.
41. M. W. McELROY—R. C. CARR—D. S. ENSOR—G. R. MARKOWSKI: *Science* **215** Number 4528 (1982) 13.
42. E. S. GLADNEY—J. A. SMALL—G. E. GORDON—W. H. ZOLLER: *Atmos. Environ.* **10** (1976) 1071.
43. P. BACCI—E. CARUSO—G. M. BRAGA MARCAZZAN—P. REDAELLI—C. SABBIONI—A. VENTURA: *Nucl. Instr. and Meth.* **B3** (1984) 522.
44. S. AMEMIYA—Y. TSURITA—T. MASUDA—A. ASAWA—K. TANAKA—T. KATOH: *Nucl. Instr. and Meth.* **B3** (1984) 516.
45. W. MAENHAUT—C. CONTAERT—J. CAFMEYER: in *Metal Cycling in the Environment SCOPE*, Belgium, Brussels, 1985. p. 101.
46. P. P. PAREKH—L. HUSSAIN: *Atmos. Environ.* **22** (1988) 707.
47. R. W. SHAW—R. J. PAUR: *Atmos. Environ.* **17** (1983) 2031.
48. T. R. FOGG—K. A. RAHN: *Geophys. Res. Letters* **1** (1984) 854.
49. K. A. RAHN: *Atmos. Environ.* **15** (1981) 1457.
50. L. HUSAIN—J. S. WEBBER—E. CANELLI—V. A. DUTKIEWICZ—J. HALSTEAD: *Atmos. Environ.* **18** (1984) 1058.

51. V. A. DUTKIEWICZ—P. P. PAREKH—L. HUSSAIN: *Atmos. Environ.* **21** (1982) 1033.
52. I. BORBÉLY-KISS—E. KOLTAY—E. MÉSZÁROS—GY. SZABÓ: in *Atmospheric Aerosols and Nucleation*. Eds: E. WAGNER—G. VALI. *Lecture Notes in Physics*. Vol. 309. Springer-Verlag, Berlin, 1988, p. 279.
53. BORBÉLY-KISS I.—KOLTAY E.—SZABÓ GY.—MÉSZÁROS E.: *Időjárás* **93** (1989) 36.
54. W. MAENHAUT—J. CAFMEYER: *J. Trace and Microprobe Techniques* **5** (1987) No. 2—3, 135.
55. K. KEIDING—J. PETERSEN—F. P. JENSEN: *Atmos. Environ.* **22** (1988) 763.
56. H. C. HANSSON—B. G. MARTINSSON—H. O. LANNEFORS: *Nucl. Instr. and Meth.* **B3** (1984) 483.
57. E. SWIETLICKI—H. C. HANSSON—B. G. MARTINSSON: *Nucl. Instr. and Meth.* **B22** (1987) 264.
58. G. D. THURSTON—P. J. LLOYD: *Atmos. Environ.* **21** (1987) 687.
59. E. SWIETLICKI—H. C. HANSSON—B. SVANTESSON—L. ASKING: in Ph. D. Thesis by E. Swietlicki, LUFTD2/(TFKF—1015)/1—139/ (1989), Lund University, 1989, p. 79.
60. W. MAENHAUT—L. THIESSEN—G. VERDUYIN: *Nucl. Instr. and Meth.* **B49** (1990) 406.
61. R. G. EVERETT—B. B. HICKS—W. W. BERG—J. W. WINCHESTER: *Atmos. Environ.* **13** (1979) 931.
62. D. R. MIDDLETON—J. D. BUTLER—D. M. COLWILL: *Atmos. Environ.* **13** (1979) 1039.
63. H. LANNEFORS—H. C. HANSSON—L. GRANAT: *Atmos. Environ.* **17** (1983) 87.
64. M. ÖBLAD—E. SELIN: *Atmos. Environ.* **20** (1986) 1419.
65. J. M. PACYNA—B. OTTAR—U. TOMZA—W. MAENHAUT: *Atmos. Environ.* **19** (1985) 857.
66. I. BORBÉLY-KISS—E. KOLTAY—GY. SZABÓ—L. BOZÓ—E. MÉSZÁROS—A. MOLNÁR: *Nucl. Instr. and Meth.* **B49** (1990) 388.
67. I. BORBÉLY-KISS—L. BOZÓ—E. KOLTAY—E. MÉSZÁROS—A. MOLNÁR—GY. SZABÓ: *Atmos. Environ.* **24** (1990).
68. H. J. ANNEGARN—A. ZUCCHIATTI—E. CEREDA—G. M. BRAGA MARCAZZAN: *Nucl. Instr. and Meth.* **B49** (1990) 372.
69. R. A. DUCE—G. L. HOFFMAN: *Atmos. Environ.* **10** (1976) 989.
70. W. MAENHAUT—A. SELEN—P. VAN ESPEN—R. VAN GRIEKEN—J. W. WINCHESTER: *Nucl. Instr. and Meth.* **181** (1981) 399.
71. P. METTERNICH—H. W. GEORGII—K. O. GROENEVELD: *Nucl. Instr. and Meth.* **B3** (1984) 475.
72. W. MAENHAUT—H. RAEMONCK—A. SELEN—R. VAN GRIEKEN—J. W. WINCHESTER: *J. Geophys. Res.* **88** (1983) 5353.
73. F. DULAC—P. BUAT-MENARD—M. ARNOLD—U. EZAT: *J. Geophys. Res.* **92** (1987) 8437.
74. B. A. BODHAINE—J. J. DELUISE—J. M. HARRIS—P. HOUMERE—S. BAUMAN: *Nucl. Instr. and Meth.* **B22** (1987) 241.
75. M. Z. HEIDAM: *Atmos. Environ.* **18** (1984) 329.
76. J. M. PACYNA—B. OTTAR—V. VITOLS—K. ARNESEN: NILU Report OR: 16/86. Lilleström, Norway.
77. R. C. SCHNELL—J. D. KAHL—H. A. BRIDGEMAN—G. A. HERBERT—B. A. BODHAINE—S. J. OLTMANS: in *Atmospheric Aerosols and Nucleation*. Eds: P. E.



- WAGNER—G. VALI. *Lecture Notes in Physics*. Vol. 309. Springer-Verlag, Berlin, 1988, p. 32.
78. B. OTTAR: *Atmos. Environ.* **23** (1989) 2349.
  79. K. A. RAHN: *Időjárás* **86** (1986) 1.
  80. D. H. LOWENTHAL—K. A. RAHN: *Atmos. Environ.* **19** (1985) 2011.
  81. I. BORBÉLY—KISS—L. HASZPRA—E. KOLTAY—S. LÁSZLÓ—A. MÉSZÁROS—GY. SZABÓ—L. ZOLNAI: *Physica Scripta* **37** (1988) 299.
  82. H. A. BRIDGEMAN—R. C. SCHNELL—J. D. KAHL—G. A. HERBERT—E. JORANGER: *Atmos. Environ.* **23** (1989) 2537.
  83. P. J. SHERIDAN: *Atmos. Environ.* **23** (1989) 2371.
  84. K. TRAXEL—U. WÄTJEN: in *Physical and Chemical Characterization of Individual Airborne Particles*. Ed.: K. R. SPURNY. John Wiley and Sons, New York, 1986, p. 298.
  85. H. GRASSL: in *The Changing Atmosphere*. Eds: F. S. ROLAND—I. S. A. ISAKSEN. John Wiley and Sons, New York, 1988, p. 187.
  86. M. WIEGNER: *Physica Scripta* **37** (1988) 237.
  87. P. METTERNICH—R. LATZ—J. SCHADER—H. W. GEORGII—K. O. GROENEVELD—A. WENSEL: *Nucl. Instr. and Meth.* **180** (1981) 431.
  88. K. KEMP: *Nucl. Instr. and Meth.* **B3** (1984) 470.
  89. R. A. ELDRED—T. A. CAHILL—L. L. ASHBAUGH—J. S. NASSTROM: *Nucl. Instr. and Meth.* **B3** (1984) 479.
  90. R. A. ELDRED—T. A. CAHILL—P. J. FEENEY: *Nucl. Instr. and Meth.* **B22** (1987) 289.
  91. R. A. ELDRED—T. A. CAHILL—L. K. WILKINSON—P. J. FEENEY: *Particulate Characterization at Remote Sites across the US: First Year Results of the NPS/IMPROVE Network, 82nd Annual Meeting and Exhibition. Air and Waste Management Association, Anaheim, California, 1989.*
  92. F. FOLKMANN: *J. Phys. A: Scientific Instruments* **8** (1975) 429.
  93. S. A. E. JOHANSSON—T. B. JOHANSSON: *Nucl. Instr. and Meth.* **137** (1976) 473.
  94. E. KOLTAY: in *X-Ray Spectroscopy in Atomic and Solid State Physics*. Eds: J. G. FERREIRA—M. T. RAMOS. Plenum Publishing Company, London, 1988, p. 301.
  95. S. A. E. JOHANSSON—J. L. CAMPBELL: *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis*. John Wiley and Sons, Chichester, 1988.
  96. V. VALKOVIC: *Sample Preparation Techniques in Trace Element Analysis by X-Ray Emission Spectroscopy. IAEA-TECDOC—300. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1983.*
  97. D. Y. H. PUI—B. Y. H. LIU: *Physica Scripta* **37** (1988) 252.
  98. *Particle Size Analysis in Estimating the Significance of Airborne Contamination. Technical Reports Series 179. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1978).*
  99. V. A. MARPLE—K. WILLEKE: *Atmos. Environ.* **10** (1976) 891.
  100. H. J. ANNAGARN—T. A. CAHILL—J. P. F. SELLSCHOP—A. ZUCCHIATTI: *Physica Scripta* **37** (1988) 282.
  101. U. WÄTJEN: *Nucl. Instr. and Meth.* **B22** (1987) 29.
  102. T. A. CAHILL: *Nucl. Instr. and Meth.* **B49** (1990) 345.
  103. A. Z. KISS—E. KOLTAY—B. NYAKÓ—E. SOMORJAI—A. ANTILA—J. RÄISÄNEN: *J. Radioanal. and Nucl. Chemistry* **89/1** (1985) 123.



104. L. ASKING—E. SWIETLICKI—M. L. GARG: Nucl. Instr. and Meth. **B22** (1987) 368.
105. C. BONI—E. CARUSO—E. CEREDA—G. M. BRAGA MARCAZZAN—P. REDAELLI—P. BACCI: J. Aerosol Sci. **19** (1988) 1263.
106. C. BONI—E. CARUSO—E. CEREDA—G. M. BRAGA MARCAZZAN—P. REDAELLI: Nucl. Instr. and Meth. **B40/41** (1989) 620.
107. C. BONI—A. CARIDI—E. CEREDA—G. M. BRAGA MARCAZZAN—P. REDAELLI: Nucl. Instr. and Meth. **B49** (1990) 106.
108. C. BONI—G. M. BRAGA MARCAZZAN—E. CARUSO—E. CEREDA—P. REDAELLI: Nucl. Instr. and Meth. **B15** (1986) 382.
109. P. KRISTIANSSON—E. SWIETLICKI: Nucl. Instr. and Meth. **B49** (1990) 98.

**A részecskék keltette  
karakterisztikus röntgensugárzás  
néhány különleges analitikai  
alkalmazása**

**Szőkefalvi-Nagy Zoltán**

# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés</b>	<b>161</b>
<b>2. A KFKI PIXE-mérőrendszere</b>	<b>163</b>
<b>3. Egyidejű nyomelem- és fehérjemeghatározás</b>	<b>166</b>
3.1. Szinaptikus vezikulák iontartalma	169
3.2. A superoxid dizmutáz enzim molekulatömegének meghatározása	172
3.3. Hajszálok egyedi analízise	173
<b>4. Gél elektroforézissel elválasztott fehérjék PIXE-vizsgálata</b>	<b>178</b>
<b>5. PIXE-gerjesztéses röntgenfluoreszcencia-analízis (PIXE-XRF)</b>	<b>183</b>
<b>6. Irodalomjegyzék</b>	<b>186</b>



## 1. Bevezetés

Az atomi részecskék tulajdonságainak, a közöttük fellépő kölcsönhatások törvényszerűségeinek kutatásában kezdettől fogva döntő szerepet játszottak a mesterségesen felgyorsított ionokkal létrehozott magreakciók. Sorra épültek az egyre nagyobb energiájú gyorsítók, és a magfizikai kutatások zöme idővel a korábbi néhány MeV-os energiatartományból a száz, sőt ezer MeV-os régiók felé tolódott el. A „hátramaradt”, akár néhány kutató által is jól kihasználható, most már kisenergiájúnak minősített, többnyire Van de Graaff-típusú 2—5 MeV-os gyorsítók azért nem maradtak munka nélkül. Ugyanis, már a magfizikai felismerésekkel szinte egy időben, természetszerűleg adódott, hogy a fordított gondolatmenet is követhető, azaz a már részleteiben is ismert nukleáris vagy atomi folyamatok fellépte felhasználható a bombázott céltárgy bizonyos tulajdonságainak vizsgálatára. A lehetőségek közül az egyik legkézenfekvőbbnek az analitikai alkalmazás látszott, mivel a bombázórészecske és a céltárgy atomjai között végbemenő ütközési folyamat eredményeként megfigyelhető sugárzás jellemzően függhet a céltárgyatomi kémiai rendszámától, az atommag tömegétől, illetve izotópjától. A sugárzás megfelelő mérésével ezért vissza lehet következtetni a céltárgy összetételére mind minőségi, mind pedig mennyiségi értelemben is.

A részecskék keltette karakterisztikus röntgensugárzás (nemzetközileg elfogadott angol rövidítéssel PIXE) módszerénél a néhány MeV energiájú részecskék (leggyakrabban protonok) nagy hatékonysággal ionizálják a céltárgyatomi legbelső elektronhéjait is. Az elektronszerkezet visszarendeződése során ún. karakterisztikus röntgensugárzás is keletkezik, a sugárzás energiája szigorúan jellemző az őt kibocsátó atom kémiai rendszámára, míg a sugárzás

intenzitása szoros kapcsolatban van a szóban forgó elem mennyiségével. Tekintettel arra, hogy a PIXE-módszer tulajdonságait Kol-tay Ede és munkatársai ugyanebben a kötetben részletesen is tárgyalják [1], e sorok írója folyamatosan épít és hivatkozik az ott leírtakra és nem ismétli meg azokat.

Az ún. viaszszórós (angol rövidítéssel RBS) méréstechnika arra példa, amikor a mintában lévő atomok tömegük alapján ismerhetők fel, illetve mérhetők mennyiségileg is [2]. Ez a módszer azon a tényen alapul, hogy a céltárgy felületi atommagjaival rugalmasan ütköző adott energiájú bombázórészecske (leggyakrabban He-ion) energiaváltozása rögzített viaszszórási szögénél kizárólag csak az ütközésben részt vevő két részecske tömegétől függ, az energia pontos mérésével tehát meghatározható a szórórészecske tömegszáma.

Ha a bombázórészecske elegendően közel jut a céltárgy atommagjaihoz, magreakciók is bekövetkezhetnek, melyek az előbbi két esethez képest összehasonlíthatatlanul változatosabb kimenetelűek lehetnek. Az azonban mindenképpen közös bennük, hogy a magreakció során keletkezett sugárzás milyensége és energiája feltétlenül függ a célmag összetételétől, intenzitása pedig ezen magok számától, azaz magreakciók keltése is alkalmas lehet analitikai vizsgálatokra.

Mindhárom folyamatcsoport világos és részletes leírása megtalálható például G. Deconnincknak az Akadémiai Kiadó által megjelentetett „Introduction to Radioanalytical Physics” című kitűnő könyvében [3].

Az anyagok kémiai összetételének meghatározása természetesen döntően az analitikai kémia hatáskörébe tartozik, a klasszikus, illetve modern műszeres analitikai eljárások tömegét használják nap mint nap a legkülönbözőbb analízisekre. A magfizikai kísérleti technikát és teremnyi méretű részecskegyorsítót igénylő fenti módszerek általában nem vetekedhetnek az analitikai kémia arzenáljával, de vannak olyan esetek, amikor különleges tulajdonságaik folytán az analitikai probléma legkedvezőbb, esetleg az egyetlen megoldását szolgáltatják. A következőkben néhány olyan különleges alkalmazásról lesz szó, melyekben külön-külön is jól érvényesülnek ezeknek a nukleáris módszereknek az előnyei, egyidejű alkalmazhatóságuk pedig csak tovább növeli hatékonyságukat. Mivel ezeket a méréseket zömében a KFKI RMKI Biofizikai Munkacsoportjának munkatársai végezték, mérőrendszerüket a következő pont részletesebben is ismerteti.



## 2. A KFKI PIXE-mérőrendszere

A KFKI RMKI Biofizikai Csoportjában a 70-es évek közepe óta folynak PIXE-mérések, zömében egyedi és különleges biológiai, biokémiai problémák megoldására. Ezt a kutatási stratégiát a mérőberendezés jellege is jól tükrözi.

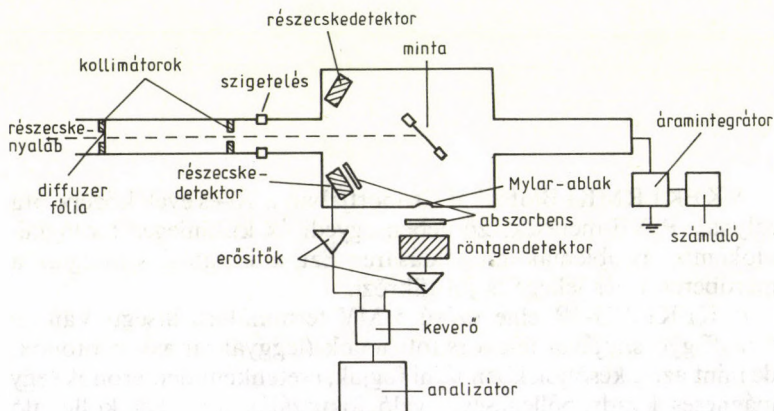
A KFKI EG-2R elnevezésű 5 MV terminálfeszültségű Van de Graaff-gyorsítójával felgyorsított ionok (leggyakrabban protonok, de mint azt a későbbiekben látni fogjuk, esetenként deuteronok) egy mágneses kvadрупóllencsével való fókuszálás után két kollimáló réspáron keresztül jutnak a mérőkamrába. A kamrától távolabbi résen egy  $0,24 \text{ mg/cm}^2$  vastag Al-fólia teszi a nyalábot minél homogénebb eloszlásúvá. Ez a fólia 2 MeV energiájú protonok esetében kb. 23 keV energiaveszteséget okoz, de ez a csökkenés könnyen kompenzálható az eredeti nyalábenergia megfelelő megnövelésével.

Maga a mérőkamra, melynek vázlatos rajza az 1. ábrán látható, lényegében egy rozsdamentes acélból készült derékszögű hasáb, mindegyik oldalán kör alakú furatokkal. A kamra, melynek méretei az általában megszokottaknál lényegesen kisebbek, alighanem a legkisebb PIXE-kamra a világon. A kis méret egyik célja az, hogy a detektorokat minél közelebb lehessen elhelyezni a mintához, másrészt kis kamrában sokkal hamarabb elérhető a mérésekhez megkívánt  $10^{-4}$  kPa nagyságrendű vákuum. Bár a kis kamrába egyszerre csak egy minta fér be, a speciális vákuum-zsilipes mintaváltás segítségével a minta néhány másodperc alatt cserélhető a gyorsító vákuumának észrevehető romlása nélkül. A kamra elektromosan teljesen el van szigetelve a gyorsítótól, ezért mint egész, Faraday-kalitkaként viselkedik.

A beérkező töltést egy Ortec 439 típusú digitális áramintegrátor összegzi, melynek impulzusait nukleáris számláló számlálja.



A keletkező röntgensugarak a 2,7  $\mu\text{m}$  vastag Mylar-fólia ablakon keresztül hagyják el a kamrát, 11 mm utat levegőben tesznek meg mielőtt belépnek a Canberra gyártmányú, függőleges állású, a bombázónyaláb irányához képest  $90^\circ$ -os szögben elhelyezett Si(Li)-röntgendetektor 25  $\mu\text{m}$  vastag Be-ablakán. A kamra és a detektor



1. ábra. A KFKI PIXE-mérőrendszer vázlatos rajza

közé, a vizsgált problémától függően, különböző anyagú és vastagságú abszorbens helyezhető el, de egy 25  $\mu\text{m}$  vastag polipropilén abszorbenst mindenképpen alkalmazni kell, nehogy a szóródó bombázórészecskék bejussanak a detektorba és lerontsák a rendszer energiafelbontását [4].

A kamrában, attól elektromosan gondosan elszigetelve egy elektromos izzóból származó szénzál is helyet kapott. Vastag, szigetelő minták ugyanis a bombázás során könnyen feltöltődhetnek, teljesen tönkretéve ezzel a felbontóképességet. Az akkumulátorral felfűtött szénzál elektronokat bocsát ki, melyek megakadályozzák a minta feltöltődését [5].

A Si(Li)-detektor jeleit optikai visszacsatolású előerősítő és egy Canberra 2020 típusú spektroszkópai erősítő erősíti és formálja. A formált jelek vagy közvetlenül, vagy pedig egy keverőegységen keresztül jutnak a Canberra 35+ típusú, 2048 csatornás amplitúdóanalizátorba. A röntgenspektrométer energiafelbontása a Mn 5,89 keV energiájú  $K_\alpha$ -vonalára  $\approx 175$  eV.

A bombázónyalábhhoz képest  $\pm 160^\circ$ -os szögben egy-egy szcintillációs vagy felületi záróréteges félvezető részecskedetektor helyezhető el a visszaszórt, illetve az esetleges magreakciók során keletkezett töltött részecskék mérésére. A félvezető detektoroknak a jeleit Ortec 124 előerősítő és Ortec 471 spektroszkópiai erősítő erősíti, majd ugyancsak a keverőegység juttatja a sokcsatornás amplitúdó-analizátorba.

A spektrumok, további feldolgozásra az analizátor soros kimenetén keresztül, közvetlenül beolvashatók egy IBM AT kompatibilis személyi számítógépbe és merev vagy hajlékony mágneses lemezekben tárolhatók. A röntgenspektrumok kiértékelése a P. Van Espen és munkatársai által kifejlesztett AXIL programmal [6], az RBS-spektrumoké pedig Kótai Endre szimulációs programjával [7] történhet. Egyszerűbb részecskespektrumok kiértékelésére gyakran elegendő a Canberra 35+ analizátor csúcsterület-meghatározó eljárása.

### 3. Egyidejű nyomelem- és fehérjemeghatározás

A PIXE-eljárás egyik legfontosabb sajátága az, hogy igen kis anyagmennyiség pontos analízisére is alkalmas. A mennyiségek nagyságrendjéről képet alkothatunk egy egyszerű becsléssel. Biológiai eredetű mintában a 2,5 MeV energiájú protonok behatolási mélysége mintegy 100  $\mu\text{m}$  (vagy 12  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  a minta vastagságnak az ilyen helyütt szokásosabb felületi sűrűséggel való kifejezésével), 2 mm nyalábátmérő esetén a bombázott térfogat kb.  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$ , azaz 0,5  $\mu\text{l}$ . Ez tehát az a maximális térfogat, melyet a bombázórészecskék egyáltalán átjárnak. De ha azt is figyelembe vesszük, hogy a röntgensugárzás keltésének hatáskeresztmetszete a protonok energiájának csökkenésével rohamosan csökken [4], az a térfogat, melyből az analitikai információ zöme származik, még egy nagyságrenddel kisebbnek vehető. Ez a becslés az ún. „vastag target” esetre vonatkozott, amikor a bombázónyaláb a mintában teljesen lefékeződik, és a nyaláb méret értéke is meglehetősen konzervatív. A PIXE-módszer azonban kitűnően működik néhány  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  vastag minták esetében is, ráadásul ilyenkor a mérések kiértékelése lényegesen egyszerűbb [1], és ha szükséges, a nyaláb méret akár  $\mu\text{m}$  nagyságrendűre is csökkenthető [8]. A biokémiában igen gyakran csak nagyon kevés izolált anyag áll rendelkezésre, ezeknek az analízálására a PIXE-módszer tehát kifejezetten alkalmas, az irodalomban nagyszámú ilyen alkalmazás található [9, 10].

A különböző létfontosságú nyomelemek (Mn, Fe, Cu, Zn, ...) rendszerint valamilyen fehérjéhez kötődnek és annak működésében játszanak fontos szerepet. Egy-egy makromolekula általában csak néhány ilyen iont tartalmaz. A fémionok szerepének megértéséhez a minta térfogatához vagy tömegéhez viszonyított mennyiségi adatok helyett sokkal hasznosabb és kíváncsabb a fehérje-



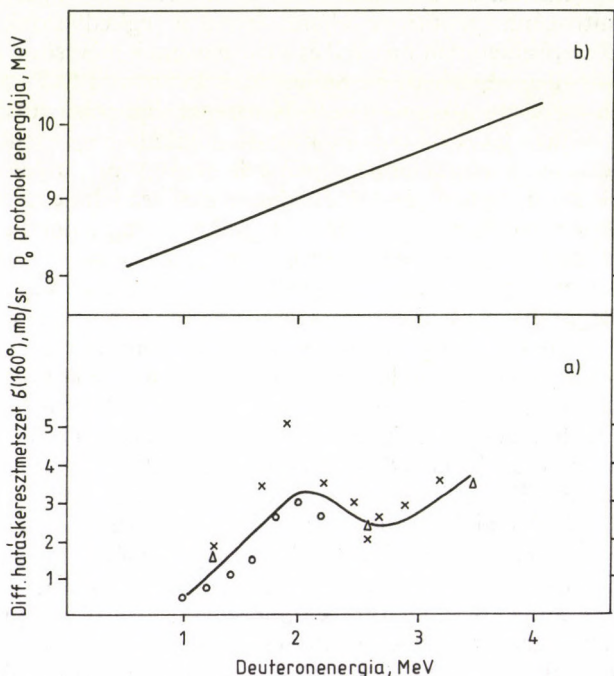
mennyiségre vonatkoztatott koncentrációk megadása, ehhez azonban a fehérjetartalom mérése is szükséges.

A fehérjék mennyiségi meghatározására nagyon sok kémiai, biokémiai eljárás ismeretes, ezek egy része a nitrogén mennyiségének meghatározásán alapszik. A PIXE-mérésekkel kapcsolatban olyan nitrogénmeghatározó eljárás lenne a legkedvezőbb, mely hasonló mérés technikát használ és a nyomelemek mérésével lehetőleg egyidejűleg végezhető el. Sajnos a szokványos PIXE-módszer nitrogén mérésére alkalmatlan, a N röntgensugárzása túlságosan kis energiájú és legkésőbb a detektor Be-ablakában mindenképpen elnyelődik. (Lehetséges lenne ugyan a detektálás ún. „ablak nélküli” detektorral, de az ilyen mérésekhez szükséges feltételek a nehezebb elemek meghatározását tennék gyakorlatilag lehetetlenné.)

Kínálkozik azonban egy másik, a bevezetésben már említett mérési lehetőség, nevezetesen egy alkalmas magreakció felhasználása. A legjobb egy olyan nagyhozamú, protonok keltette magreakció lenne, mely a PIXE-mérések számára optimális 2–4 MeV protonenergia-tartományban lép fel. Mivel ilyen csak a legutóbbi időkben talált J. Räsänen, aki a  $^{14}\text{N}(p,p',\gamma)^{14}\text{N}$  reakció egy 4 MeV protonenergia körüli éles rezonanciáját használta sikeresen a nitrogén mérésére [11] (PIXE-méréssel kombinált alkalmazást eddig még nem közöltek, egy próbálkozásról a 4. fejezetben még szó lesz), a KFKI Biofizikai Munkacsoportja évekkal korábban egy másik megoldást választott, a  $^{14}\text{N}(d,p_0)^{15}\text{N}$  magreakciót [12]. Ennek a magreakciónak az ún. Q-értéke, mely a rendszer kezdeti és végső állapotának belsőenergia-különbségét, azaz a magreakció energiamérlegét adja meg, pozitív és nagysága 8,61 MeV, amely igen nagyinak számít és biztosítja azt, hogy a  $p_0$  protonok energiában jól elkülönüljenek az esetleges egyéb reakciótermékektől.

A 2. ábra a reakció differenciális hatáskeresztmetszetét, illetve a kirepülő  $p_0$  protonok energiáját mutatja a bombázódeuteronok irányához képest  $160^\circ$ -os szögnél [13]. A több mint 8 MeV energiájú protonok detektálására elegendően vastag Si-detektor hiányában vastag CsI(Tl)-szcintillációs detektort használtak. A 3. ábrán egy, a kalibrációs célokat szolgáló ammónium-nitrát-tablettával mért spektrum látható [14]. A nitrogéncsúcs egyrészt a detektor mérsékelt felbontóképessége, másrészt pedig az előtte elhelyezett  $60\text{ mg/cm}^2$  vastag Al-abszorbens miatt olyan széles, de ez a rossz felbontás a kiértékelést nem zavarja. [Az Al abszorbens teljesen elnyeli a visszaszórt deuteronokat, illetve a  $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$  magreak-

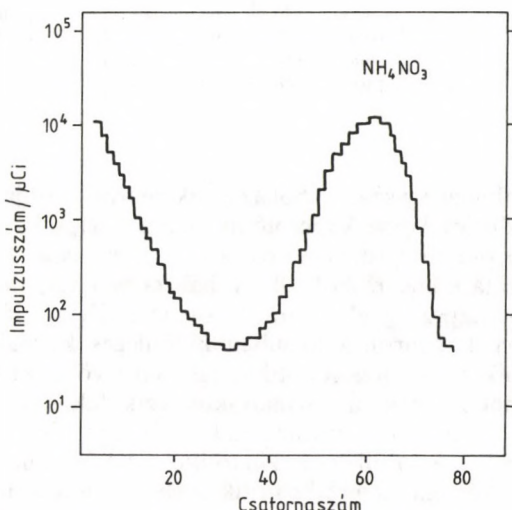
cióból származó  $\alpha$ -részecskéket, de a  $p_0$  protonokat csak kissé fékezi.] Az 1—2 MeV energiájú deuteronnyalábbal százaléknyi nitrogénmennyiséget néhány perces mérési idő alatt 1—2%-os pontossággal sikerült megmérni.



2. ábra. A  $^{14}\text{N}(\text{d}, p_0)^{15}\text{N}$  magreakció  $160^\circ$ -ban mért differenciális hatáskeresztmetszet értékei (a) és a  $160^\circ$ -os szögben kibocsátott  $p_0$  protonok energiája (b) a bombázó deuteronnyaláb energiájának függvényében. (Az x,  $\Delta$  és o jelű pontok más-más, az irodalomban talált mérési adatot jeleznek [14].)

A deuteronok természetesen karakterisztikus röntgensugarakat is keltenek, egyidejű DIXE-mérés ennek ellenére általában nem végezhető. A röntgensugárzás keltésének hatáskeresztmetszete ugyanis a Born-közelítés szerint azonos töltésű és sebességű bombázórészecskékre azonos, ami energiában gondolkozva azt jelenti, hogy a 1,5 MeV-os deuteronok csak ugyanolyan erősségű röntgensugárzást keltenek, mint a 750 keV energiájú protonok [4].

Nyomnyi mennyiségű nehezebb elemek (Fe, Cu, ...) méréséhez ez a hatáskeresztmetszet már nem elegendő, ezért két egymást követő mérést kell végezni: PIXE-vel a nyomelemek és (d, p)



3. ábra. 2 MeV energiájú deuteronnyalábbal bombázott ammónium-nitrát-tabletta CsI(Tl)-szcintillációs detektorral mért protonspektruma

reakcióval a nitrogén mennyiségét. Ha a mintában makrokomponensként könnyebb elemek (P, S vagy Ca) is vannak, akkor ezekre az elemekre a (d, p) reakcióval egyidejűleg végzett DIXE-mérés is kielégítő pontosságú lehet és a PIXE- és DIXE-méréssel is meghatározott elem adatai felhasználhatók a mérések normalizálására.

### 3.1. Szinaptikus vezikulák iontartalma

A szinaptikus vezikulák az ingerület áttevődésében játszanak fontos szerepet. Az idegi működés alapegysége az idegsejt vagy más néven neuron, mely idegtestből, hosszú nyúlványból (axon) és rövidebb szétágazó nyúlványokból (dendritek) áll. A neuronok egymással összekapcsolódva szövetvényes hálózatokat alkotnak.

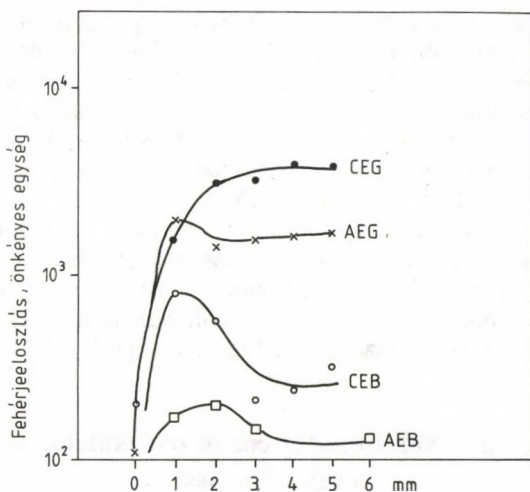


1. táblázat. Egy vezikulára számított ionok száma

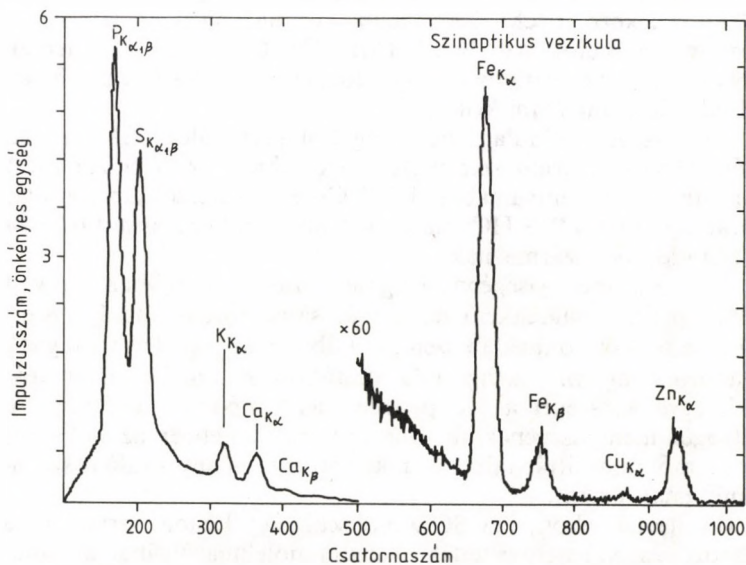
Vezikula	P	S	K	Ca	Fe	Ni	Cu	Zn
CEG	$3,5 \cdot 10^3$	960	130	60	22	0,4	0,5	10
AEG	$6,3 \cdot 10^3$	1050	150	90	12	0,7	0,8	14
CEB	$2,0 \cdot 10^3$	980	110	80	25	0,7	0,7	10
AEB	$3,0 \cdot 10^3$	1400	160	100	30	1,0	1,0	14

Azt a morfológiai egységet, ahol az egyik neuron axonja egy másik neuron dendritjével összekapcsolódik, neuroszinapszisnak nevezik. A szinapszis preszinaptikus és posztzinaptikus részből és a közöttük lévő szinaptikus részből áll. A hálózatban terjedő ingerület egészen a szinapszisig elektromos potenciálváltozás formájában halad, a másik neuronra azonban különleges kémiai folyamat révén tevődik át. A preszinaptikus részben lévő mikroszkopikus méretű gömböcskék, az ún. szinaptikus vezikulák valamilyen neurotranszmitter anyagot tartalmaznak, a beérkező elektromos jel hatására ezek a vezikulák a szinaptikus réshez vándorolnak és transzmitter anyagukat a résbe ürítik, melyet azután a posztzinaptikus oldalon lévő receptorok felfognak. A vezikulák osztályozhatók aszerint is, hogy milyen transzmitter anyagot tartalmaznak, sőt megfelelő biokémiai módszerekkel izolálhatók is [15], de rendszerint csak olyan kis mennyiségben, hogy analízisükre a PIXE-módszert kellett alkalmazni [16].

A vezikulákat tengerimalac agykérgéből előbb szukróz grádiens szeparálással (G) izolálták, majd üveggyöngy kromatográfiás oszlopon tisztították tovább (B) [15]. Az acetilkolint (CE), illetve katekolamint (AE) tartalmazó vezikula preparátumokból mikropipettával 100–500  $\mu$ l mennyiséget csöppentettek 13  $\mu$ m vastag polipropilén fóliára. A mintákat 40 °C-os hőmérsékleten szárítószekrényben teljesen dehidrálták, majd a kb. 10 mm átmérőjű foltok felületi sűrűségét súlyméréssel állapították meg. Az iontartalmat 2 MeV energiájú protonokkal végzett PIXE-méréssel, míg a fehérjetartalmat (d, p) magreakcióval határozták meg. Mivel a  $\approx 1,5$  mg/cm<sup>2</sup> vastag vezikula minták a 1,5 MeV energiájú deuteronok szempontjából már végtelen vastagnak számítanak, a nitrogéntartalom mennyiségi kalibrálását vastag NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-tablettával végzett mérés segítségével lehetett elvégezni.



4. ábra. Fehérjemennyiség-eloszlások néhány mintára, a foltok középpontján áthaladó egyenes mentén, (d, p) reakcióval mérve



5. ábra. CEG szinaptikus vezikula preparátum PIXE-spektruma

A szárítással nem sikerült egyenletes vastagságú mintákat készíteni, a többé-kevésbé kör alakú foltok szélein szemmel is jól láthatóan több anyag sűrűsödött össze. A fehérjeeloszlást éppen ezért 0,5 mm átmérőjű deuteronnalábbal 1 mm-es lépésekben ellenőrizték, a 4. ábra néhány ilyen eloszlást mutat. A foltok közepe homogénnek volt mondható, a tényleges méréseket ezeken a részeken végezték. Az 5. ábrán egy tipikus PIXE-spektrum látható, a különböző ionok egy vezikulára vonatkoztatott számát pedig az 1. táblázat foglalja össze. Ez utóbbi számítás elvégzéséhez feltételezték, hogy a vezikulák átlagos térfogata  $3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3$ , a sűrűségük egységni és harmadrészben fehérjéből, harmadrészben lipidből, harmadrészben pedig vízből tevődnek össze [16].

### **3.2. A superoxid dizmutáz enzim molekulatömegének meghatározása**

A superoxid dizmutáz metalloenzim (SOD) alapvető szerepet játszik a sejteknek az erősen mérgező hatású  $\text{O}_2^-$  szabad gyökök elleni védekező mechanizmusában. A különböző eredetű SOD enzimekben különböző fémek (Mn, Fe, Cu vagy Zn) lehetnek kötve az aktív centrumban. Egy adott enzim esetében ezt a fémot feltétlenül azonosítani kell.

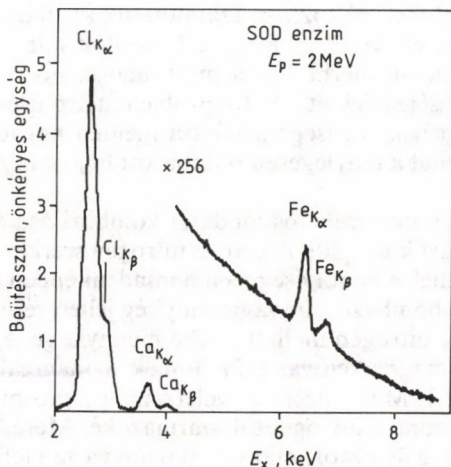
Az *Anacystis nidulans* nevű algából preparált SOD enzimen mért PIXE-spektrum szerint (lásd a 6. ábrát) ez az enzim vasat tartalmaz aktív centrumában [17]. A Cl- és Ca-csúcsok a preparálás során használt TRIS-HCl pufferoldatból és a hozzákevert 0,35 M NaCl oldatból származnak.

A fehérje mennyiségének meghatározása a korábban tárgyalt  $^{14}\text{N}(\text{d}, \text{p}_0)^{15}\text{N}$  magreakció felhasználásával történt, az 1,5 MeV energiájú deuteronnaláb szempontjából már végtelen vastagnak számító  $1 \text{ mg/cm}^2$  vastag SOD mintákon. A minták vastagságának egyenletességét a 3.1. pontban leírt módon ellenőrizték, a nitrogén mennyiségének abszolút kalibrációja ebben az esetben is az ammónium-nitrát-tablettával kapott eredménnyel való összehasonlítással történt.

Feltételezve, hogy egy SOD molekula egy Fe-iont tartalmaz, a kapott adatok lehetővé tették az enzim molekulatömegének kiszámítását, eredményül  $38 \pm 8 \text{ kDa}$  adódott. Ez az eredmény hibán belül



jól egyezik az SDS elektroforézissel kapott 42 kDa, illetve az elektronspin-rezonancia módszerrel kapott 30 kDa, hasonló mérési hibájú értékekkel [18]. Az eredmények összhangja igazolja a molekulánkénti egy Fe-ion feltételezését.



6. ábra. Az „*Anacystis nidulans*” algából preparált SOD enzim PIXE-spektruma

### 3.3. Hajszálok egyedi analízise

Világszerte többé-kevésbé általánosan elfogadott az a nézet, hogy az emberi hajszálok nyomelem-összetételének ismeretéből nagyon fontos következtetések vonhatók le a szervezet nyomelem-háztartására, illetve a környezet szennyező hatására vonatkozóan. Ennek megfelelően évtizedek óta a legkülönbözőbb analitikai módszerekkel vizsgálják emberi hajak nyomelem-összetételét, kapcsolatot keresnek ennek változása és különböző betegségek, életkori változások között.

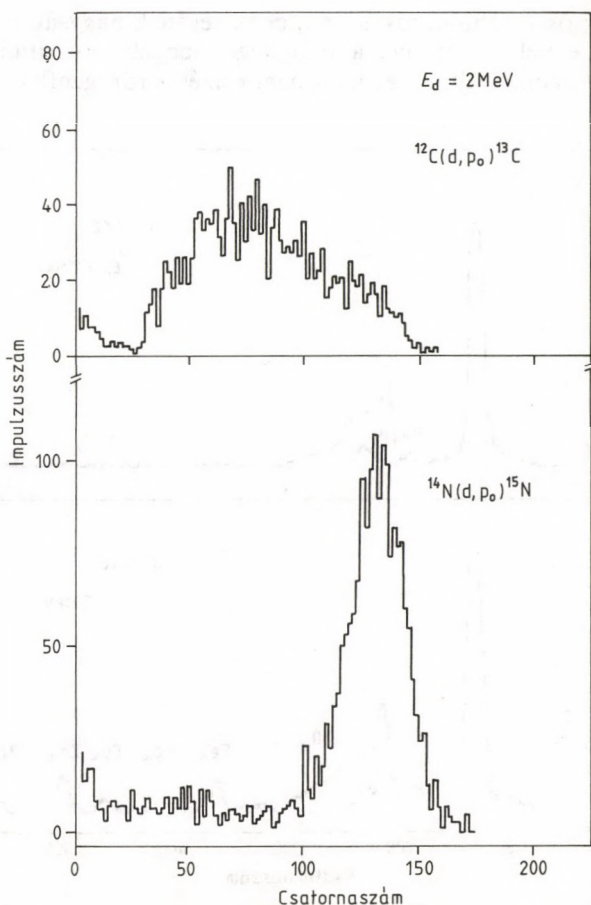
A PIXE-módszert néhány olyan tulajdonsága miatt, mint a sokelemes jelleg, a kis mintamennyiség-igény, a viszonylagos egyszerűség, szinte felfedezése pillanatától alkalmazni kezdték ezen a területen is [19]. A módszert különösen vonzóvá tette az a körülmény, hogy megfelelően érzékenynek bizonyult egyedi hajszálok

hossza mentén végzett analízisekre is. Ez a mérési technika lehetővé tette a nyomelem-háztartás időbeli változásának nyomonkövetését, tekintettel arra, hogy a hajszálba egyszer már beépült nyomelem véglegesen kikerül a szervezet anyagcsere-folyamatából. A haj átlagos növekedési sebességének ismeretében a haj hossza mentén mért adatok időbeli változássá számíthatók át. Bár maga a mérés rendkívül egyszerű amiatt, hogy a hajszálak minden előkészítés nélkül, közvetlenül mérhetők, a mért adatok normálása komoly kísérleti nehézséget jelent. A fő problémát az jelenti, hogy egy hajszál vastagsága, sűrűsége a hossza mentén nagyon különböző lehet, nehéz tehát a ténylegesen bombázott hajmennyiséget meghatározni.

A PIXE- és a magreakciós módszer kombinálása ebben az esetben is megoldást kínál [20]. A szén és nitrogén szerkezetileg kötődik a hajhoz, ezeknek a mennyisége tehát mindenképpen alkalmas kell, hogy legyen a bombázott anyagmennyiség jellemzésére. Deuteron-bombázással a nitrogén mellett a szén mennyisége is jól mérhető a  $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p}_0)^{13}\text{C}$  magreakcióval [12]. Ennek a magreakciónak a  $Q$ -értéke csak 2,7 MeV, ezért a keletkező  $\text{p}_0$  protonok energiája jóval kisebb, mint a nitrogéntől származóké. Mérésükhöz nem is szükséges vastag detektor, már egy 100  $\mu\text{m}$  vastag felületi záróréteges Si-detektor is megfelel a célnak. A 7. ábra 2 MeV energiájú deuteronnyalábbal bombázott emberi hajtól származó tipikus protonspektrumokat mutat.

A haj e két fő összetevőjén kívül néhány százaléknyi szerkezetileg kötött kén is tartalmaz, ezek alkotják az egyik hajfehérjében, a keratinban lévő diszulfid-hidakat. A kén mennyisége tehát szintén használható lehet normálási célokra. Ezt a lehetőséget kísérletileg is sikerült igazolni [20]. Ahogy arról már a 3. fejezet elején szó volt, hatáskeresztmetszet és háttérproblémák miatt a deuteronok általában nem alkalmasak nyomelemek DIXE-analízisére, de ilyen mennyiségű kén azért még pontosan mérhető. A 8. ábrán egy hajszál DIXE- és PIXE-spektruma látható. Az S- és Ca-csúcsok mindkét spektrumban dominálnak, de a nehezebb nyomelemek a DIXE-méréssel már nem mutathatók ki.

Legalább 40 cm hosszú hajszálak hossza mentén elvégzett együttes DIXE- és (d, p) mérések azt eredményezték, hogy mind az N/C, mind pedig az S/N arány a hajszál mentén 1–2 százalékon belül állandó (lásd a 9. ábrát!). A kén mennyisége tehát joggal használható PIXE-mérésekben normálásra. A 9. ábra ezért már néhány

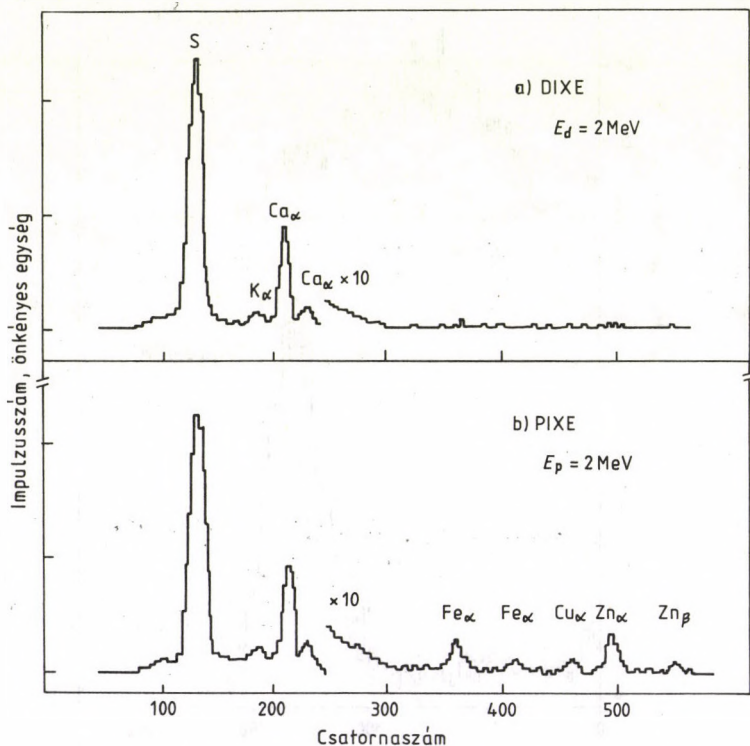


7. ábra. Emberi haj szén-, illetve nitrogéntartalmától származó protonspektrumok

nehezebb nyomelem kénre vonatkoztatott mennyiségének hosszanti változását is mutatja. Egyik elem koncentrációja sem állandó, a Zn mennyiségének lényeges változása világosan mutatja, hogy hibás volt az az irodalomban található korábbi elképzelés, hogy az egyes nyomelemek mennyiségét a Zn mennyiségéhez lehet viszonyítani [19, 21].

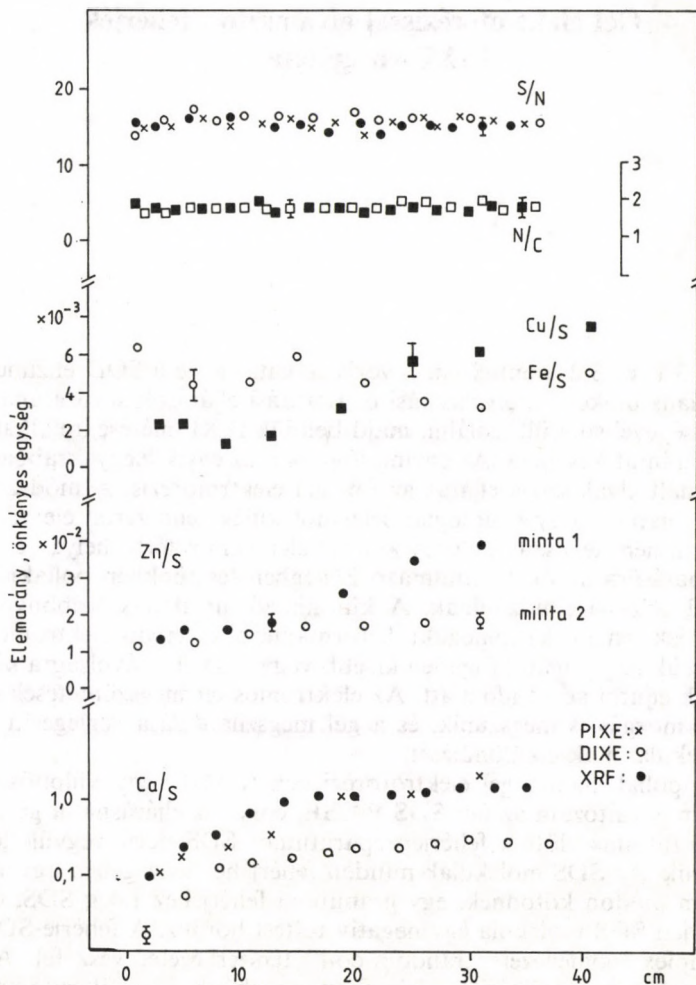


Különösen tanulságos a Ca mennyiségének nagyságrendi változása, ennél az elemnél a függőleges tengely logaritmikus! A Ca hosszmenti változását izotópperjesztéses röntgenfluoreszcen-



8. ábra. Emberi hajszál 2 MeV-os proton-, illetve deuteronnyalábbal való bombázással keltett röntgenspektrumai

ciás méréssel is ellenőrizték, a 9. ábrán ennek a mérésnek az eredménye is látható. Ehhez a méréshez 30 hajszálból álló köteget használtak.



9. ábra. Hajszálok hossza mentén (d, p) magreakcióval, DIXE-, PIXE- és XRF-módszerekkel mért elemarányok. (Az S/N és N/C arányokat mutató ábrán a különböző szimbólumok különböző hajmintákon végzett mérések eredményeit mutatják. Az S/N aránya a bal oldali, az N/C aránya pedig a jobb oldali függőleges számlétra vonatkozik.)

#### 4. Gél elektroforézissel elválasztott fehérjék PIXE-vizsgálata

A 3.1. és 3.2. pontokban a vezikulákat, illetve a SOD enzimet speciális biokémiai elválasztási és tisztítási eljárások sorozatának segítségével sikerült izolálni, majd belőlük PIXE-mérésekre alkalmas mintát készíteni. Az enzimológiában az egyik leggyakrabban használt elválasztási eljárás az ún. gél elektroforézis. A módszer azon alapul, hogy a biológiai óriásmolekulák rendszerint elektromosan nem teljesen semlegesek, azaz elektromos térbe helyezve, a tér hatására az őket tartalmazó közegben (esetünkben poliakrilamid gélben) elmozdulnak. A különböző molekulák (többnyire fehérjék, enzimek) tömegüktől, formájuktól és eredő elektromos töltésük nagyságától függően kisebb vagy nagyobb távolságra képesek eljutni adott idő alatt. Az elektromos tér megszüntetésekor ez a mozgás is megszűnik, és a gél megszilárdulása véglegesíti a molekulafajták elkülönülését.

A poliakrilamid gél elektroforézisnek (PAGE) egy különösen hasznos változata az ún. SDS PAGE, ennél az eljárásnál a gélen való futtatás előtt a fehérjepreparátumot SDS nevű vegyülettel kezelik. Az SDS molekulák minden fehérjéhez lényegében ugyanolyan módon kötődnek, egy grammnyi fehérjéhez 1,4 g SDS, és minden SDS molekula egy negatív töltést hordoz. A fehérje-SDS komplex úgynevezett „random-coil” térszerkezetet vesz fel. Az ily módon kezelt fehérjék tehát azonos alakúak, és a töltés/tömeg arányuk is azonos, ezért a gélben megtett távolságuk, adott feszültségkülönbség esetén, most már csak a tömegüktől függ. A különböző molekulatömegű fehérjék vagy fehérjefrakciók egymástól jól elkülönült vékony sávokban koncentrálnak. Ezeket a sávokat azután speciális festéssel teszik láthatóvá. A gél elektroforetogramokból többnyire csak a molekulatömeget és az egyes sávokban



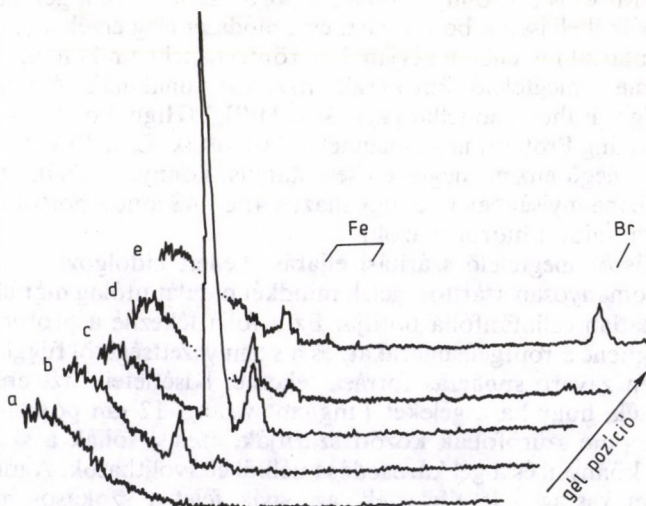
lévő fehérjemennyiséget lehet viszonylag egyszerűen meghatározni, olyan fontos kérdések megválaszolására, hogy melyik sáv tartalmaz fémtartalmú metallofehérjét, és abban milyen fém található, új megoldást kellett keresni.

A gélben már megkötött fehérjék szennyeződés- és veszteségmentes kivonása meglehetősen körülményes vállalkozás, és ha sikerül is, az így kapott anyagmennyiség olyan kevés, hogy szokásos kémiai módszerekkel aligha analizálható. A PIXE-módszer viszont lehetővé tehet ilyen mérést is [22]. Az MTA Szegedi Biológiai Központja Biofizikai Intézetének munkatársai behatóan vizsgálják a metalloenzimek közé tartozó bakteriális hidrogenázokat. A hidrogenázok fémion-kén tartalmú fehérjék, melyek a molekuláris hidrogén reverzibilis képződését, illetve elbomlását katalizálják. A fémion rendszerint vas, de lehet nikkel is. Sem a fémionok molekulánkénti pontos száma, sem pedig kötődési helyük nincs még keliőképpen tisztázva.

Ezeknek a problémáknak a megoldására a KFKI és az SZBK már említett kutatói a PIXE- és PAGE-módszerek közvetlen kombinálásával próbálkoztak meg [23]. Elgondolásuk lényege az volt, hogy a megszilárdult géldarabot minden további kezelés nélkül 2–3 MeV-os protonnyalábbal „tapogassák le”. Ha a gél károsodás nélkül elviseli a bombázást, és a módszer elég érzékeny, akkor a fémtartalmú enzim sávjánál a röntgenspektrumban meg kell jelennie a megfelelő fém karakterisztikus vonalának. A módszer kidolgozásához modellanyagnak a HiPIP (High Potential Iron-containing Protein) nevű enzimet választották. Ez a 10 kDa molekulatömegű enzim meglehetősen stabilis, könnyen izolálható nagyobb mennyiségben is, és ugyanazt a 4Fe—4S ioncsoportot tartalmazza, mint a hidrogenázok.

Először megfelelő szárítási eljárást kellett kidolgozni, mivel a hagyományosan szárított gélek mindkét oldalát utólag már eltávolíthatatlan cellofánfólia borítja. Ez a fólia fékezne a protonokat, gyengítené a röntgensugarakat, és a szennyezettségétől függő mértékben zavaró sugárzás forrása lehetne. Kísérleteik azt eredményezték, hogy ha a géleket  $1 \text{ mg/cm}^2$  vastag,  $12 \text{ }\mu\text{m}$  pórusméretű Nuclepore szűrőfóliák között szárítják, ezek a fóliák a száradás után könnyen és a gél károsodása nélkül eltávolíthatók. A mintegy 1 mm vastag gél elfelezték, az egyik felét a szokásos módon Coomassie Brilliant Blue R-250 festékkel megfestették, hogy a fehérjesávok láthatóak legyenek. A festetlen feléből 50 mm hosszú

és 12 mm széles darabot, vízben oldódó ragasztóval, tiszta alumíniumból készült kerethez rögzítettek és a mérőkamrába helyezve 3 MeV energiájú protonokkal közvetlenül bombáztak. Az elfelezésre azért volt szükség, mert a festési eljárás során a fehérjék szétbomlanak, és éppen azok a fémek, melyekért az egész vizsgálat folyik, rendszerint kioldódnak! Ezért a PIXE-mérést „vakon” kell végezni, de a festett darab jó támpontot nyújt arra, hogy hol célszerű sűríteni a méréseket. A minél jobb vonal menti felbontás és a lehetőség szerinti legnagyobb beütésszám elérése érdekében megfelelő réssel 0,6 mm széles és 7 mm hosszú nyalábméretet alakítottak ki. A mintát legsűrűbben 0,5 mm-es lépésekben mechanikusan mozgatták a bombázónyalábra merőleges irányba és minden lépésnél PIXE-spektrumot vettek fel 1  $\mu\text{C}$  beérkező töltésmennyiségig. A mérés után a bombázott gél darabot is megfestették, a festés nemcsak a fehérjesávokat, hanem a protonnyaláb nyomait is élesen kiemelte, megkönnyítve ezzel a PIXE-spektrumok és a fehérjesávok biztonságos párosítását. A 10. ábra alsó részén egy ilyen bombázás után megfestett gél fényképe látható, a 11. ábra pedig a betűkkel jelzett pozíciókban mért röntgenspektrumokat mutatja. A spektrumokból meghatározott Fe  $K_{\alpha}$ -intenzitások a 11. ábra felső részén láthatók.

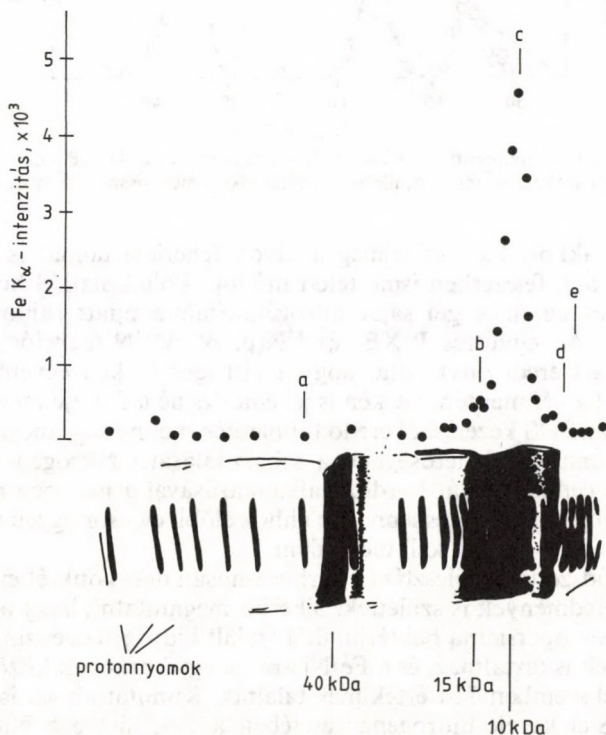


10. ábra. Egy, protonokkal bombázott, majd megfestett gél darab fényképe és az egyes pontokban mért Fe  $K_{\alpha}$ -intenzitások



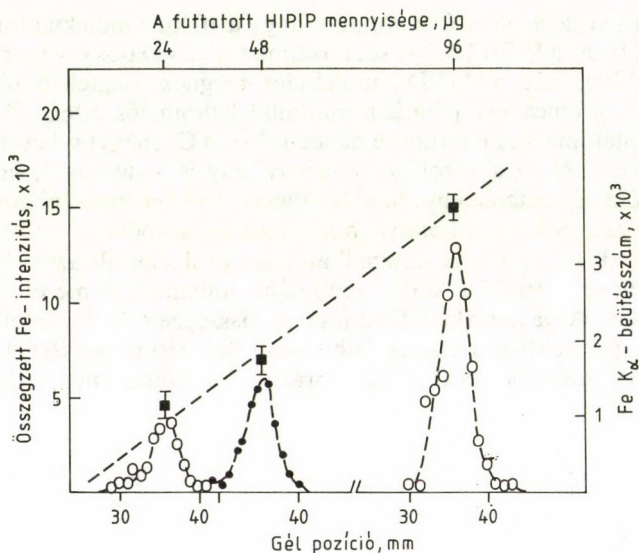
Az ábra kétséget kizáróan mutatja, hogy a 10 kDa molekulatömegű fehérje (azaz a HiPIP) sok vasat tartalmaz, a 15 kDa-os sáv már jóval kevesebbet, míg a 45 kDa molekulatömegnek megfelelő sávban egyáltalán nincs vas. (Ennél a mintánál kalibrációs célból 55 kDa molekulatömegű, Fe tartalmú flavocitokróom C fehérjét is keverték a HiPIP-hez, és az ábráról az az ismert tény is leolvasható, hogy a citokróom C szétesik egy 40 kDa, illetve 15 kDa molekulatömegű alegységre, és a vas a könnyebb alegységhez kötődik.

A módszer kvalitatív használhatóságán túl sikerült azt is kimutatni, hogy a PIXE-PAGE kombináció mennyiségi mérésekre is alkalmas. A vastartalmú fehérjesávra összegzett  $\text{Fe K}_\alpha$ -intenzitások a gél elektroforézishez felhasznált fehérjemennyiséggel arányosnak adódtak (lásd a 12. ábrát!). Az eljárás még teljesebb



11. ábra. A 10. ábrán jelzett gél pozíciókban mért PIXE-spektrumok





12. ábra. A Fe vonalmenti eloszlása a különböző mennyiségű HiPIP fehérjét tartalmazó gél szakaszok mentén, illetve a szakaszokon mért összes Fe mennyisége

lehetne akkor, ha egyidejűleg a sávok fehérjetartalmát is mérni lehetne a 3. fejezetben ismertetett módon. Poliakrilamid hordozó esetén ez az út a gél saját nitrogéntartalma miatt sajnos nem járható. Az együttes PIXE- és  $^{14}\text{N}(\text{p}, \text{p}', \gamma)^{14}\text{N}$ -reakciós mérés azt a várt eredményt adta, hogy a nitrogén és kén egyenletesen oszlik el a gél mentén. (A kén is jellemezhetné a fehérje mennyiségét, de az SDS kezelésből eredő többletkén mennyisége megakadályozza ennek a lehetőségnek a kihasználását.) Nitrogénmentes, például cellulózacetát hordozó alkalmazásával a nitrogén mérése valószínűleg lehetséges lenne, de ahhoz előbb egy sor egyéb mérés-technikai problémát kell megoldani.

A módszertani fejlesztéssel párhuzamosan már konkrét enzimológiai eredmények is születtek. Sikeresen megmutatni, hogy a *Thiocapsa roseopersicina* baktériumból izolált hidrogenáz enzim vasat és nikkelt is tartalmaz, és a Fe/Ni arányt egy korábban közölt 4 : 1 értékkel szemben 7 : 1 értékűnek találták. Kimutatták azt is, hogy az SDS-el kezelt hidrogenáz esetében a Fe-, illetve a Ni-ionok más-más alegységhez kapcsolódnak [24].

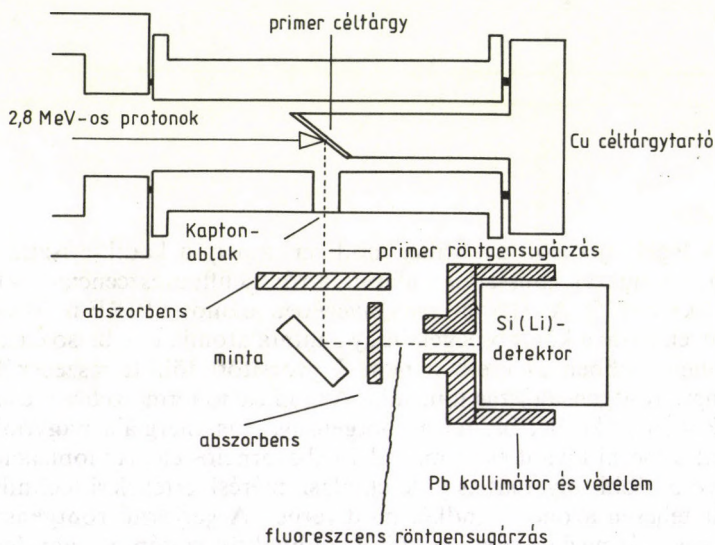
## 5. PIXE-gerjesztéses röntgenfluoreszcencia-analízis (PIXE-XRF)

A legelterjedtebb analitikai módszer, amely a karakterisztikus röntgensugarak emisszióján alapul, a röntgenfluoreszcencia-analízis (XRF) [25]. Az eljárás elve lényegében azonos a PIXE-módszer elvével, azzal a különbséggel, hogy a minta atomjainak belső elektronhéjait ebben az esetben nem felgyorsított töltött részecskék, hanem röntgensugárzás ionizálja. Az ionizáció természetesen csak akkor következhet be, ha a röntgensugárzás energiája nagyobb, mint a mérni kívánt elem megfelelő abszorpciós éle. Az ionizációt követő többi folyamat és a detektálási, mérés kiértékelési technika már teljesen azonos mindkét módszernél. A gerjesztő röntgensugárzás származhat röntgensövből, radioaktív izotóptól vagy legújabban szinkrotron sugárforrástól. Már a tulajdonképpeni PIXE-módszer térhódítása előtt felmerült, hogy töltött részecskék keltette röntgensugárzás is használható lehet röntgenfluoreszcencia előidézésére [26].

A kísérleti megvalósítás elvileg nagyon egyszerű, az általunk használt mérési elrendezés vázlatos rajza a 13. ábrán látható. A megfelelően fókuszált protonnyaláb a minta helyett most az ún. primer vagy elsődleges céltárgyat bombázza. A keletkezett karakterisztikus röntgensugarak alkalmasan kollimálva érik el az elemezni kívánt mintát és hozzák létre a röntgenfluoreszcenciát. Mind a primer, mind pedig a fluoreszcens szekunder röntgensugarak útjába különböző abszorbensek helyezhetők, melyek szelektív abszorpció útján tovább befolyásolhatják az adott mérési elrendezés teljesítőképességét [27].

De a jelenség demonstrálásán túlmenően milyen oka lehet a két módszer ilyenén kombinálásának? A PIXE-módszer számos előnyös tulajdonsága mellett azért bizonyos esetekben nehézségekkel

is kell számolni. A PIXE egyik hátránya például az, hogy érzékenysége a céltárgy rendszámának növekedtével rohamosan csökken. A nyomnyi mennyiségben jelen levő nehezebb elemek (Se, Mo stb.)



13. ábra. PIXE-XRF mérési elrendezés vázlatos rajza

méréséhez egyre növelni kellene a protonok energiáját, de a nagyobb energiájú protonok nagyobb háttérsugárzást okoznak és komolyan roncsolhatják is a mintát. Bizonyos analitikai feladatoknál gondot okozhat az is, hogy a töltött részecskék nem szelektíven gerjesztenek, azaz a periódusos rendszerben szomszédos vagy egymáshoz közel lévő elemekre a PIXE-módszer érzékenysége körülbelül azonos. Az XRF alkalmazása esetén viszont minél közelebb van egy elem abszorpciós éle a gerjesztő sugárzás energiájához, de úgy, hogy azért annál kisebb, az ionizáció, és ezzel együtt a karakterisztikus röntgensugárzás keltésének valószínűsége annál nagyobb. De ha az abszorpciós él a gerjesztő sugárzás energiája fölé kerül, az ionizáció nem következhet be, így az XRF-módszernél előfordulhat, hogy egymáshoz közeli vagy éppen szomszédos elemekre az érzékenység drasztikusan különböző. A PIXE-gerjeszté-



ses XRF tehát olyan speciális esetekben lehet igazán előnyös, amikor szükség van erre az éles szelektivitásra.

Ilyen különleges eset volt az, amikor nyomnyi Fe-szennyeződést kellett tiszta rézben mérnünk [27]. A Si(Li)-detektorral mért spektrumban szükségszerűen megjelennek az ún. kiszökési csúcsok [25]. A Cu vonalához tartozó kiszökési csúcs energiája sajnos szinte teljesen egybeesik a Fe  $K_{\alpha}$ -sugárzásának energiájával. Mivel ennek a kiszökési csúcshoz viszonyított aránya csak a detektor tulajdonságaitól függ, és Cu esetében kb. 0,2%, tizedszázaléknál kisebb Fe-koncentrációk mérése közvetlen PIXE- vagy XRF-méréssel gyakorlatilag lehetetlen. Cu elsődleges céltárggyal végzett PIXE-XRF-mérés esetén azonban a Cu K-sugárzása a Cu-atomokat természetesen nem képes gerjeszteni, de a Fe-atomokat igen. A detektor elé helyezett vékony Co-fólia tovább javít a helyzeten, mert amíg a mintáról visszaszórt, zavaró háttérrel jelentő Cu K-sugárzást erősen abszorbeálja, a fluoreszcens Fe-vonalak intenzitását alig csökkenti. Bár mérőrendszerünk megépítésénél nem törekedtünk arra, hogy a gerjesztési-detektálási geometriát erre az adott problémára optimalizáljuk, a módszer alkalmasnak bizonyult arra, hogy akár 20 ppm Fe-koncentrációt is roncsolásmentesen és gyorsan ( $< 10$  perc) meghatározzunk [27].

A PIXE-XRF-módszernek számos biológiai alkalmazása is lehetséges. Zr elsődleges céltárgy segítségével a szervezetben ppm-nél kisebb koncentrációban előforduló, létfontosságú Se valószínűleg könnyebben mérhető, mint közvetlen PIXE-méréssel, amelyben a Se akár könnyen el is párologhat a bombázás hatására.

## 6. Irodalomjegyzék

1. BORBÉLYNÉ KISS I.—KOLTAY E.—SZABÓ Gy.: Töltött részecskével indukált röntgenemisszió (PIXE): alapelvek, műszerezettség és alkalmazások. E kötet előző tanulmánya.
2. GYULAI J.—MEZEI G.: A szilárdtestkutatás újabb eredményei. 14. kötet. Szerk.: SIKLÓS T. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1985, 93. old.
3. G. DECONNINCK: Introduction to Radioanalytical Physics. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1978.
4. Z. SZÓKEFALVI-NAGY—I. DEMETER: Nucl. Instr. and Meth. **181** (1981) 1.
5. M. AHLBERG—G. JOHANSSON—M. MALMQUIST: Nucl. Instr. and Meth. **131** (1976) 377.
6. P. VAN ESPEN—K. JANSSENS—J. NOBLES: Chemometrics and Intell. Labor. Systems **1** (1986) 109.
7. KÓTAI E.: magánközlés
8. R. D. VIS: The Proton Microprobe: Applications in the Biomedical Field. CRC Press, Boca Raton, 1986.
9. Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications (Proc. 4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications, Tallahassee, 1986.) Eds.: H. VAN RINSVELT—S. BAUMANN—J. W. NELSON—J. W. WINCHESTER. North-Holland, Amsterdam, 1987.
10. W. MAENHAUT: Nucl. Instr. and Meth. **B35** (1988) 388.
11. R. HÄNNINEN—F. RÄISÄNEN: Nucl. Instr. and Meth. **B5** (1984) 34.
12. VARGA L.: KFKI Report 102—77 (1977) 1.
13. SZÓKEFALVI-NAGY Z.—DEMETER I.—VARGA L.—HOLLÓS-NAGY K.—KESZTHELYI L.: KFKI Report 26—81. (1981)
14. L. KESZTHELYI—L. VARGA—I. DEMETER—K. HOLLÓS-NAGY—Z. SZÓKEFALVI-NAGY: Anal. Biochem. **139** (1984) 418.
15. Á. NAGY—GY. VÁRADY—F. JOÓ—Z. RAKONCZAY—Á. PILZ: J. Neurochemistry **29** (1977) 449.
16. I. DEMETER et al.: Acta Biochim. et Biophys. Acad. Sci. Hung. **14** (1979) 189.
17. I. DEMETER—Z. SZÓKEFALVI-NAGY—L. VARGA—L. KESZTHELYI—K. HOLLÓS-NAGY: Acta Biochim. et Biophys. Acad. Sci. Hung. **14** (1979) 197.
18. Cs. CSÉKE et al.: Biochem. **85** (1979) 1397.
19. V. VALKOVIC et al.: Nature **243** (1973) 543.

20. L. VARGA—I. DEMETER—Z. SZÓKEFALVI-NAGY: Nucl. Instr. and Meth. **B3** (1984) 357.
21. K. M. VARIER—A. K. NAYAK—G. K. MEHTA: IEEE Trans. on Nucl. Sci. **NS-30** (1983) 1316.
22. Cs. BAGYINKA—Z. SZÓKEFALVI-NAGY—I. DEMETER—G. TIGYI—K. L. KOVÁCS: Abstr. Int. Symp. on Molecular Biology of Hydrogenases, Szeged, 1985, PC—3.
23. Z. SZÓKEFALVI-NAGY—I. DEMETER—Cs. BAGYINKA—K. L. KOVÁCS: Nucl. Instr. and Meth. **B22** (1987) 156.
24. Z. SZÓKEFALVI-NAGY—Cs. BAGYINKA—I. DEMETER—K. L. KOVÁCS—LE HUEN QUYNH: Int. Conf. on Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences, Gaithersburg, 1989 (meghívott előadás).
25. R. WOLDSETH: X-ray Energy Spectrometry. Kevex Corp., Burlingame, California, 1973.
26. L. S. BIRKS—R. E. SEEBOLB—A. P. BATTI—J. S. GROSSO: J. Appl. Phys. **35** (1963) 2578.
27. LE HUEN QUYNH—I. DEMETER—Z. SZÓKEFALVI-NAGY: Nucl. Instr. and Meth. **B49** (1990) 566.



A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat igazgatója  
A nyomdai munkálatokat az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte

Felelős vezető: Zöld Ferenc

Budapest, 1992

Nyomdai táskaszám: 20883

Felelős szerkesztő: Szenté László

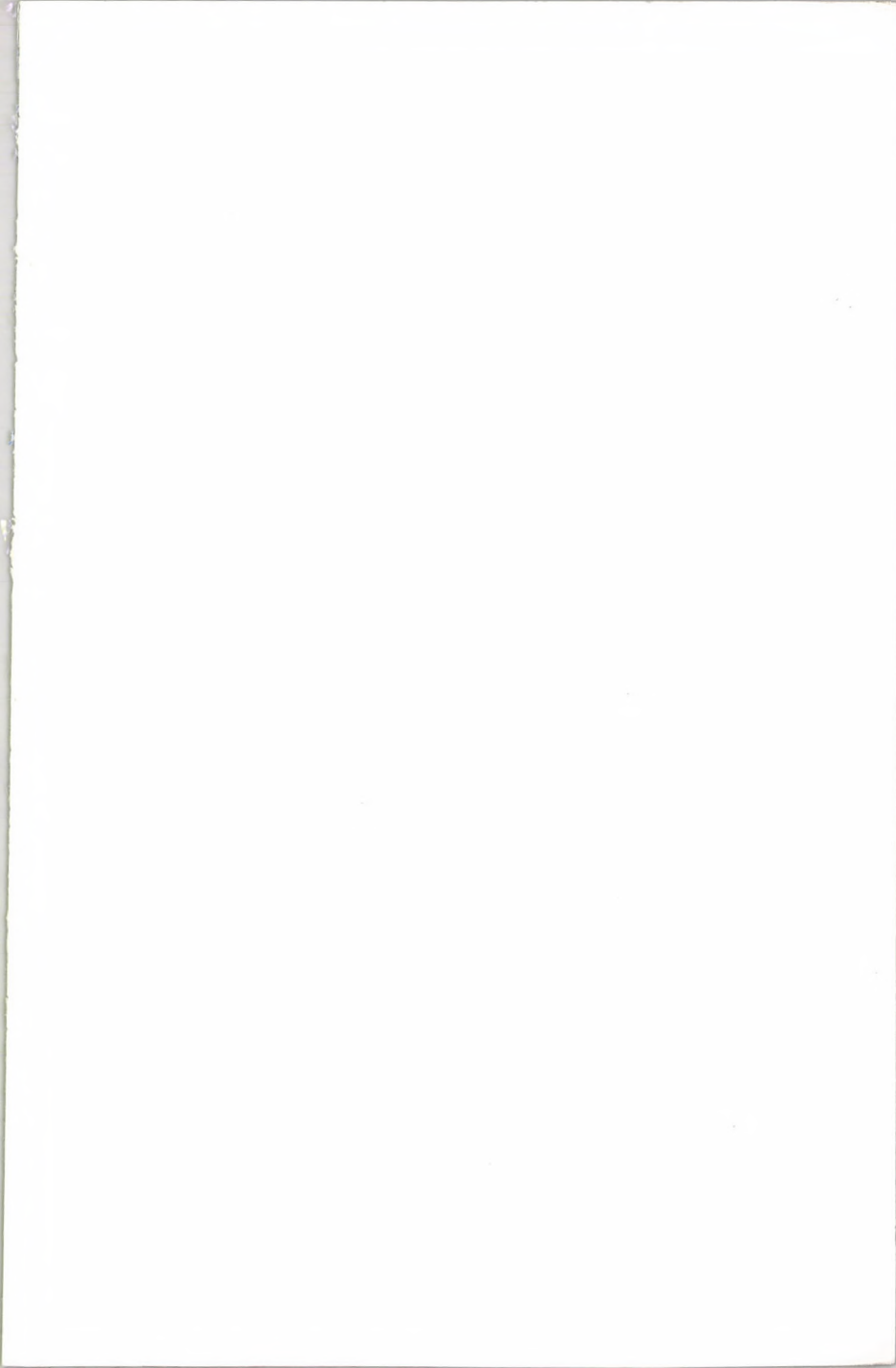
Műszaki szerkesztő: Csákvári András

A kötéstervez Somlai Vilma munkája

Kiadványszám: I/57

Megjelent 9,5 (A/5) ív terjedelemben

HU ISSN 0231-2700



Ára: 220,— Ft

# **Ionokkal keltett Auger-elektronok és röntgensugárzás**

**Szerkesztette**

**Koltay Ede**

Az atommagfizika gyorsítóberendezéseinek újszerű felhasználási lehetőségeire bukkantak rá napjainkban az ion-atom ütközésekben gerjesztett nagyenergiájú atomi folyamatok tanulmányozása és interdiszciplináris alkalmazása során. Gyorsítófizikai tradícióink és berendezéseink lehetővé teszik, hogy eredményesen vegyünk részt e kutatási területek nemzetközi síkon kibontakozott fejlesztésében.

E kötet bepillantást nyújt a tématerület két hazai műhelyének, az ATOMKI-nak és a KFKI-nak ez irányú munkájába. Az első tanulmány az ionbombázással gerjesztett Auger-elektronok spektroszkópiájának alap kutatásában elért eredményeket foglalja össze. A további három tanulmány a protonbombázással gerjesztett karakterisztikus röntgensugárzás nyomelem-analitikai alkalmazásának fizikai alapjait mutatja be, és beszámol a módszernek a légköri környezet ellenőrzésében és a biológiai kutatásokban játszott szerepéről. Az első három tanulmány a szerzők nemzetközi fórumokon megjelentetett összefoglaló munkáinak magyarra átdolgozott változata.

A kötetet az atomfizika, az aktivációs analitika, a mikroelemkutatás, a biokémia, a légkörfizika és a környezettudomány szakembereinek ajánljuk, műszeres analitikai és környezettudományi speciálkollégiumokhoz tankönyvként is felhasználható.

ISBN 963 05 6323 1